

ANNALEN DER PHYSIK

5. FOLGE, BAND 15, HEFT 3, NOVEMBER 1932

Die Gitterkonstanten der CuPd-Mischkristalle

Von J. O. Linde

(Mit 1 Figur)

Die CuPd-Legierungen bilden im Temperaturgebiet zwischen den Schmelzpunkten und etwa 700° C eine lückenlose Mischkristallreihe, die bei niedrigeren Temperaturen in den Konzentrationsgebieten 10—25 und 38—50 Atom-Prozent Pd durch die Phasen Cu_3Pd und CuPd mit geordneter Verteilung der zwei Atomarten unterbrochen wird.¹⁻⁴) Die Gitterdimensionen des Systems sind noch unvollständig bekannt, da die bisherigen Messungen derselben nur mit Debyekamera ausgeführt worden sind.²) Ich habe daher jetzt an den von Johansson und mir früher in anderer Richtung untersuchten Legierungen auch die Gitterkonstanten gemessen, wobei die Fokussierungsmethode von Seeman-Bohlin mit einer Kamera von Phragmén's Konstruktion zur Verwendung gekommen ist, mit der eine Genauigkeit von etwa 0,05 % erreichbar ist. Die von mir untersuchten Proben waren in der Form von dünnen biegsamen Blechen, die vor den Aufnahmen bestimmten Wärmebehandlungen unterworfen wurden. Die Messungen gelten nämlich teils der Bestimmung der Kurve der Gitterkonstanten im ganzen Konzentrationsgebiet für Legierungen mit statistischer Verteilung der Atome, welcher Zustand im Gebiet 10—25 bzw. 38—50 Atom-Prozent Pd nur durch effektives Abschrecken der Legierungen von hohen Temperaturen (700—800° C) zu erhalten ist, teils den Legierungen der letztgenannten Gebiete, die durch angepaßte Wärmebehandlung in den geordneten Zustand übergeführt worden sind.³) Im Gebiet 38—50 Atom-Prozent Pd (Phase CuPd) ist der Übergang zu geordnetem Zustand mit einer Gitteränderung verbunden, indem das kubisch flächenzentrierte Gitter der statistischen ungeordneten Mischkristallphase in ein körperzentriertes übergeht²),³), während für die Cu_3Pd -Phase das Grundgitter des Mischkristalls bei-

1) E. Sedström, Diss. Lund 1924.

2) S. Holgersson u. E. Sedström, Ann.d.Phys. 75. S.143. 1923.

3) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann.d.Phys. 78. S.439. 1925; 82. S.449. 1927. B. Svensson, Ann. d. Phys. [5] 14. S. 699. 1932.

4) G. Borelius, C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. 86. S. 291. 1928.

behalten wird.¹⁾ Die nach den verschiedenen Wärmebehandlungen erhaltenen Zustände wurden auch durch Widerstandsmessungen der Proben kontrolliert¹⁾.

Tabelle 1
Gitterkonstante (a_W) der CuPd-Legierungen in Ångströmeinheiten

Legierung in Atom-% Pd	a_W		$a_W \sqrt[3]{2}$ der körperzentrierten Phase
	Statistische Verteilung	Geordnete Verteilung	
0	3,608	—	—
6,9	3,632	—	—
10,8	—	3,648	—
14,8	3,656	3,655	—
17,0	3,662	3,664	—
19,0	3,673	3,673	—
25,0	3,687	—	—
30,8	3,710	—	—
38,9	—	2,954	3,722
39,7	—	2,952	3,719
45,5	3,745	2,967	3,738
47,3	—	2,971	3,743
49,9	3,759	—	—
51,9	3,766	—	—
54,4	3,771	—	—
59,3	3,781	—	—
78,4	3,831	—	—
88,7	3,854	—	—
100	3,884	—	—

Die erhaltenen Werte der Gitterkonstanten sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Fig. 1 in einem Konzentrationsdiagramm eingezeichnet worden. Nur die Resultate von einphasig erhaltenen Legierungen werden mitgeteilt, da an dieser Stelle auf keine Fragen des Zustandsdiagrammes eingegangen werden soll. In der Figur sind für die kubisch körperzentrierte Phase des CuPd-Gebiets die mit $\sqrt[3]{2}$ multiplizierten Gitterkonstanten a_W eingezeichnet worden. Ein Vergleich dieser Größe mit den Werten der Gitterkonstanten der Legierungen des statistisch ungeordneten Zustandes aus der kontinuierlichen Kurve in Fig. 1 gibt nämlich Aufschluß über die auftretende Kontraktion bei den Umwandlungen. Es ist nämlich, wie man sich leicht überzeugen kann, $a_W \sqrt[3]{2}$ der Wert der berechneten Gitterkonstante, welchen die geordnete Phase bei unveränderter Dichte der Legierungen in einem flächenzentrierten Gitter besitzen sollte. Wie man aus der graphischen Darstellung und

1) Vgl. Fußnote 3, S. 249.

aus den Werten der in beiden Zuständen direkt gemessenen Legierung mit 45,5 Atom-Prozent Pd sieht, ist für die Legierungen dieses Gebiets eine Kontraktion beim Übergang in den geordneten Zustand vorhanden. Ihre Größe beträgt etwa 0,5% (Volumenteile), was mit Rücksicht auf die schlechtere Packung des körperzentrierten Gitters als eine überraschend große anzusehen ist. Betreffend die Umwandlung im Gebiete 10–25 Atom-Prozent Pd (Cu_3Pd -Phase) zeigen die Messungen an Legierungen in den beiden Zuständen, daß die Gitterdimensionen bei dieser Umwandlung innerhalb der Meßfehler ($\pm 0,002 \cdot 10^{-8}$ cm) unverändert bleiben.

Die für die lückenlose Mischkristallreihe gefundene Gitterkonstantenkurve der CuPd-Legierungen gemäß Fig. 1 ist von demselben Typus wie die entsprechende nach den Messungen von van Arkel und Basart¹⁾ für die CuAu-Legierungen geltende. So sind in beiden Systemen Abweichungen der Werte der Gitterkonstanten gegen größere Werte, als das Additivitätsgesetz von Vegard fordern sollte, vorhanden. Betreffend die Volumenänderungen bei den analogen Umwandlungen der CuAu-Legierungen ist es durch Arbeiten verschiedener Autoren²⁾ gezeigt worden, daß sowohl für die Cu_3Au - wie die CuAu-Phase ihre Bildung aus dem ungeordneten Zustand mit einer Volumenkontraktion verbunden ist, die in beiden Gebieten von ungefähr gleicher Größe ist, wie die hier bei der CuPd-Phase festgestellte.

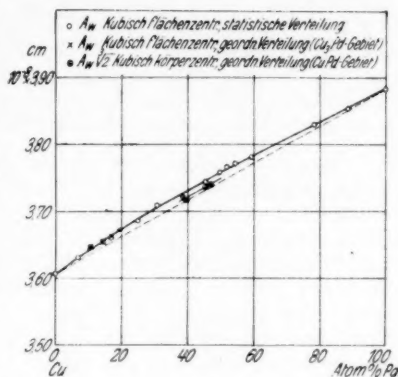


Fig. 1

- 1) A. E. van Arkel und J. Basart, Ztschr. f. Krist. **68**, S. 475. 1928.
- 2) W. Gorsky, Ztschr. f. Phys. **50**, S. 64, 1928; H. J. Seemann, Ztschr. f. Phys. **62**, S. 824. 1930; G. Sachs u. J. Weerts, Ztschr. f. Phys. **67**, S. 507. 1931.

Stockholm, Phys. Inst. der Techn. Hochschule. Juni 1932.

(Eingegangen 2. Juli 1932)

Eine Methode zur Erzeugung langsamer Kanalstrahlen

Von Wilhelm Reusse

(Mit 7 Figuren)

Ein prinzipieller Nachteil der üblichen Methoden zur Erzeugung langsamer positiver Strahlen — speziell Protonen¹⁾ — macht sich geltend bei Anwendung längerer Apparaturwege (Größenordnung 1 m), das ist die fehlende Parallelität des resultierenden Strahlenbündels. Eigene Versuche in dieser Richtung zeigten, daß die Intensität nach dem Austritt aus dem Erzeugungsraum mit wachsendem Abstand von der Strahlenquelle sehr schnell abnimmt. Weit überlegen ist den angegebenen Methoden das gewöhnliche Kanalstrahlrohr (Entladung bei Gleichspannung und Nachbeschleunigung hinter der Kathode). Bei geeigneter Einstellung des Druckes bildet sich vor der Kathode ein scharfer, leuchtender Pinsel, in dem die Teilchen nahezu senkrecht auf die Kathode zueilen. Eine Messung der Intensität hinter der Kathode in Abhängigkeit vom Abstand von der Strahlenquelle bestätigt dies ohne weiteres. Leider beträgt die niedrigste Brennspannung eines Kanalstrahlrohres, bei der die Kanalstrahlenintensität für Meßzwecke noch genügt, etwa 8—10 kV. Die erreichbare untere Grenze für die Energien verschiebt sich noch weiter nach oben, wenn man nachträgliche Beschleunigung vornimmt. Eine solche ist aber erforderlich, um bei reiner magnetischer Auflösung zu einer sicheren Trennung der Atome und Moleküle zu kommen.

Nun gelingt es aber, die Vorzüge der Kanalstrahlmethode auch bei kleinen Energien auszuwerten, und zwar dadurch, daß man die Zahl der durch die positiven Ionen an der Kathode ausgelösten Sekundärelektronen durch zusätzliche Elektronen vermehrt. Die Entladung kann so bei erheblich niedrigeren Spannungen aufrecht erhalten werden, ohne daß dabei die Form des Kanalstrahlpinsels, insbesondere dessen Parallelität, nachteilig verändert würde.

1) A. I. Dempster, *Phil. Mag.* **3**. S. 115. 1927; *Proc. Nat. Akad.* 1925. S. 552; C. Ramsauer, R. Kollath u. D. Lilienthal, *Ann. d. Phys.* [5] **8**. S. 702. 1931.

Eine derartige Anordnung gibt Fig. 1. Erzeugung und Zuführung der Hochspannung sowie die Wasserstoffdurchströmung erfolgen in der üblichen Weise. Unmittelbar vor der Kathode trägt das Entladungsrohr einen seitlich angeblasenen Schliff, der die Einführung eines Glühdrahtes gestattet. Letzterer ragt in einen Raum, der einerseits von der Kathode, andererseits von einer Aluminiumplatte HK , der Hilfskathode, begrenzt wird, deren zentrale Öffnung er im Abstand von etwa 5 mm schleifenförmig umgibt. Glühdraht und

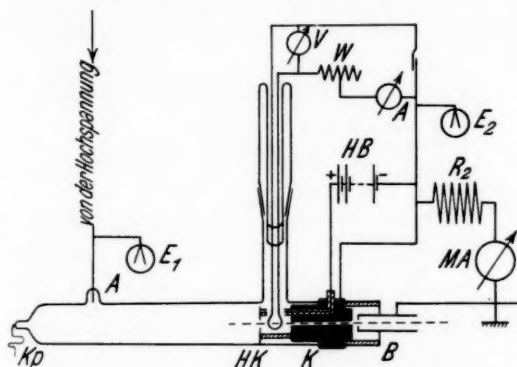


Fig. 1. Anordnung und Schaltung des Entladungsrohres

Kathode liegen äquipotential am negativen Pol einer Batterie von etwa 100 Volt Spannung, deren positiver Pol mit HK verbunden ist. Die Kathode ist über einen Hochohmwiderstand R_2 geerdet.

Im einzelnen ist zur Charakteristik des Rohres folgendes zu sagen:

1. Die Temperatur des Glühdrahtes sei konstant. Bei Zunahme der die Elektronen beschleunigenden Hilfsspannung nimmt das am Rohr liegende Spannungsgefälle zunächst ab, um bei etwa 50 Volt einen Sättigungswert zu erreichen (Fig. 2), der, wie Fig. 3 zeigt, von der Heizung des Fadens abhängt.

2. Fig. 3 zeigt die Spannung am Rohr in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Geschwindigkeit der zusätzlichen Elektronen beträgt konstant 100 Volt, ihre Zahl dagegen nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Auf der Abszissenachse ist der Widerstand des Drahtes abgetragen, den man in erster Näherung als Maß für die Temperatur betrachten darf.

Die beträchtliche Abnahme der Betriebsspannung mit steigender Temperatur ist unverkennbar.

Außer diesen Spannungscharakteristiken des Rohres wurde auch die unter den verschiedenen Bedingungen erzielbare Intensität galvanometrisch gemessen. Die Öffnung der Kathode war dabei eine Messingkapillare von 1 mm Weite und 20 mm Länge.

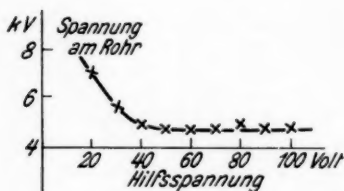


Fig. 2. Spannung am Entladungsröhre in Abhängigkeit von der Hilfsspannung

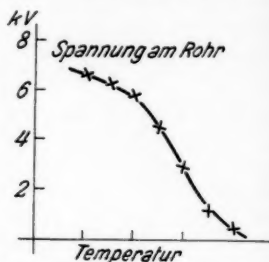


Fig. 3. Spannung am Entladungsröhre in Abhängigkeit von der Temperatur des Glühdrahtes

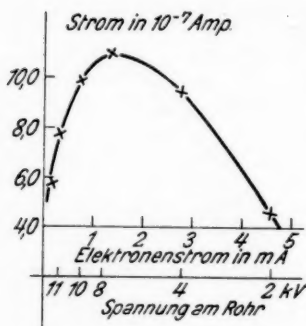


Fig. 4. Intensität bei variablem Elektronenstrom. Druck im Entladungsraum: $8 \cdot 10^{-8}$ mm Hg

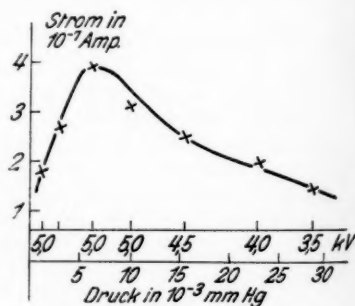


Fig. 5. Abhängigkeit der Intensität vom Druck im Rohr. Elektronenstrom: 0,7 mA. Betriebsspannung: 5,0 kV

3. Die Intensität in Abhängigkeit vom Elektronenstrom zeigt Fig. 4. Es ergibt sich ein deutliches Maximum bei etwa 1 mA. Auf einer zweiten Abszissenachse sind die den einzelnen Elektronenströmen zugeordneten Brennspannungen des Rohres angegeben.

4. Auch für den Druck im Entladungsrohr ergibt sich ein Optimum (Fig. 5), das sich mit zunehmender Betriebsspannung nach höheren Drucken hin verschiebt (z. B. $5 \cdot 10^{-3}$ mm Hg bei etwa 5 kV, $2 \cdot 10^{-2}$ mm Hg bei etwa 9,5 kV).

5. Als besonderer Vorzug des Rohres sei seine Ventilwirkung genannt, auf Grund deren es möglich ist, das Rohr

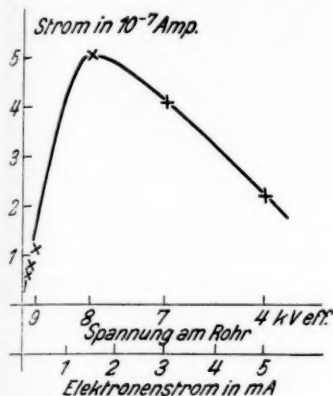


Fig. 6. Wie Fig. 4, aber mit Wechselspannung betrieben

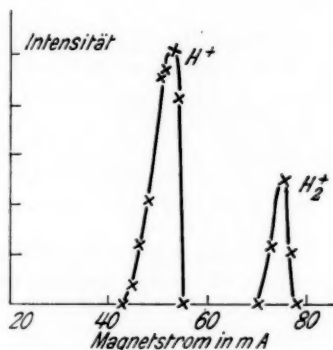


Fig. 7. Intensitätsverteilung bei magnetischer Auflösung. (Gesamtspannung: 6,1 kV)

mit Wechselspannung zu betreiben. Fig. 6 zeigt die Beziehung zwischen Intensität und Elektronenstrom bei konstantem Druck von $8 \cdot 10^{-3}$ mm Hg. Auch hier ergibt sich ein Maximum, und zwar wieder bei etwa 1 mA. Der absolute Betrag der Intensität ist etwa um den Faktor 2 gegenüber dem Betrieb mit Gleichspannung verringert.

6. Magnetische Auflösung des Strahles ergibt saubere Trennung von Atomen und Molekülen (Fig. 7).

Tübingen, Physikal. Institut der Universität. August 1932.

(Eingegangen 25. August 1932)

Energieverluste langsamer Kanalstrahlen beim Durchgang durch feste Körper

Von **Wilhelm Reusse**

(Mit 5 Figuren)

Das Problem der Energieverluste von Kanalstrahlen in festen Körpern wurde im Energiebereich zwischen 30 und 55 kV von Eckardt¹⁾ bearbeitet. Das Resultat war folgendes:

1. Die Geschwindigkeitsverluste sind proportional der durchsetzten Schichtdicke: $\Delta v = c \sigma$.

2. Die Energieverluste nehmen bei gleicher Schichtdicke mit der Primärgeschwindigkeit der auftreffenden Teilchen zu: $\Delta E = av - b$.

In der vorliegenden Untersuchung wurden diese Messungen nach niederen Energiebereichen hin bis zu etwa 4 kV fortgesetzt. Das Schema der benutzten Apparatur gibt Fig. 1.

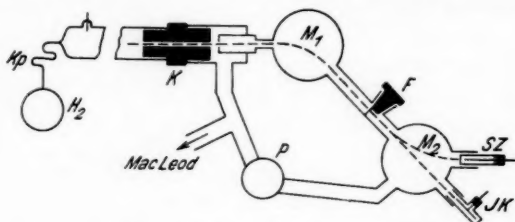


Fig. 1 Schema der Apparatur

Ein erster Magnet (M_1) monochromatisiert die Strahlen, ein zweiter (M_2) dient als Meßmagnet. Indikator ist ein Geiger-scher Spitzenzähler (SZ), zur Dosierung dient eine Ionisations-kammer (JK). Unmittelbar vor der Meßkammer konnten die Meßfolien (als solche dienten Zelluloidhäutchen von 20 bis 130 μ Dicke) in den Strahlengang geschwenkt werden. Die Ge-schwindigkeit der auf die Folien auftreffenden Teilchen war

1) A. Eckardt, *Ann. d. Phys.* [5] 5. S. 401. 1930.

auf 1 % genau definiert. Die Erzeugung geschah in der oben beschriebenen Anordnung.

Die Auswertung der erhaltenen Teilchenzahlen erforderte Prüfung der *Ökonomie des Zählers*. Diese erfolgte in der Weise, daß ein Bündel konstanter Intensität und Energie von einem Magneten ausgeblendet wurde (Fig. 2), das dann nach Durchfliegen einer geerdeten Blende nachträglich beschleunigt wurde. Zu diesem Zweck war der Zähler mit einer Hochspannungsanlage verbunden und mußte deshalb über einen durchschlagsicheren Kondensator von 2000 cm mit Verstärker und Elektrometer gekoppelt werden.

Die erhaltenen Resultate gibt Fig. 3. Es zeigt sich, daß die Teilchenzahl erst oberhalb 8 kV von der Energie unab-

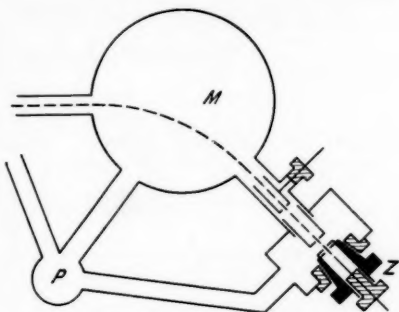


Fig. 2. Apparatur zur Prüfung des Zählers

Teilchenzahl des Zählers
in Abhängigkeit von der Volt-
geschwindigkeit

	Stärke der Abschlußfolie in $\mu\mu$	Gas- füllung
a.	60	Luft
b.	60	H ₂
c.	60	Luft
d.	140	H ₂
e.	140	Luft

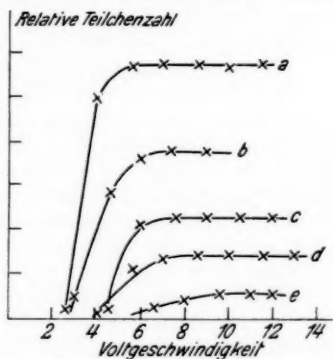
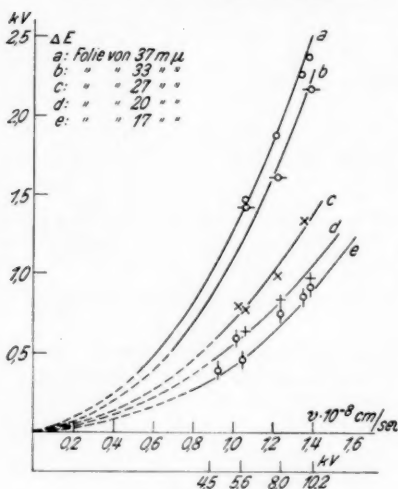


Fig. 3

hängig ist. Messungen bei niedrigeren Energien erfordern daher Korrekturen, deren Größe jedoch in unserem Fall, wie eine Umrechnung zeigte, die unkorrigierten Werte nur unmerklich verschob. Zur Fig. 3 ist noch zu bemerken, daß den

Ordinatenhöhen für jede der Kurven *a* bis *e* ein anderer Maßstab zugrunde liegt, die Teilchenzahlen also unvergleichbar sind.

Die Messung der Energieverluste an Protonen zwischen 4 und 20 kV ergab folgendes:



Über die günstigste Raumdämpfung**Von Heinrich Benecke**

(Mit 1 Figur)

Die akustische Dämpfung a eines Raumes steht zu der Nachhalldauer T_n in der bekannten Sabineschen Beziehung

$$T_n = \text{const} \frac{V}{a}.$$

Dabei ist T_n die Zeit, in der eine Schallintensität auf das 10^{-6} -fache des Ausgangswertes gesunken ist, V das Volumen des Raumes und $a = \sum \alpha_v F_v$ die Gesamtabsorption von den Flächen F_v , denen jeweils der Absorptionskoeffizient α_v zukommt. Es ist bekannt, daß die Dämpfung eines Raumes, um musikalisch befriedigend zu sein, weder besonders groß noch besonders klein sein darf; es gibt eine durch das musikalische Empfinden verhältnismäßig scharf definierte „günstigste“ Dämpfung und also auch einen günstigsten Nachhall. Der Optimumswert wird am sichersten dadurch bestimmt, daß man die Raumdämpfung, etwa durch Verändern der Publikumszahlen, variiert; einige Messungen von Lifschitz¹⁾ sind so ausgeführt. Bei anderen Angaben bleibt die Unsicherheit, ob eine als gut bezeichnete Akustik auch die beste in dem Raum erzielbare ist. — Man erklärt das Bestehen eines Optimums häufig durch die Überlegung, daß bei zu großem Nachhall, durch das Ineinanderfließen der Silben bzw. Töne, die Deutlichkeit, bei zu geringem die erwünschte Kontinuität der Darbietung leidet und daß der günstigste Nachhall gewissermaßen das Gleichgewicht zwischen beiden Tendenzen herbeiführt.

Ist diese Auffassung richtig, so muß man erwarten, daß die günstigste Nachhalldauer für Räume aller Größen gleich ist. Die Erfahrung ergibt jedoch überraschenderweise, daß sie mit der Raumgröße wächst, und zwar etwas langsamer als die Lineardimensionen. Auf die Abmessungen des Raumes nach Länge, Breite und Höhe scheint es einzeln nicht besonders anzukommen, vielleicht deshalb, weil die tatsächlich vorkommenden Raumproportionen wenigstens keine größenordnungsmäßigen Unterschiede zeigen; jedenfalls geht in die

1) S. Lifschitz, Phys. Rev. 27. S. 618–621, 1926.

empirische Formel nur das Volumen ein. Als Zusammenfassung der vorliegenden Erfahrungen wird für den günstigsten Nachhall vielfach ein Gesetz der Form

$$(1) \quad T_n = a + b \sqrt[3]{V}$$

mit Konstanten a und b angegeben. — In der Fig. 1 sind Meßwerte von Lifschitz und Watson¹⁾ eingetragen. 9 von den Punkten liegen recht genau auf einer Geraden, 2, nämlich die Punkte 9 und 11, liegen erheblich unterhalb; da die Akustik

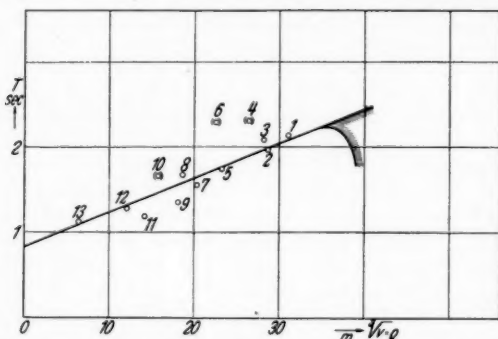


Fig. 1. Günstigste Nachhalldauer (sec) als Funktion der 3. Wurzel aus dem Raumvolumen (m). Messungen von Lifschitz und Watson

dieser Räume jedoch ausdrücklich als nicht befriedigend gekennzeichnet wird, so brauchen sie hier nicht betrachtet zu werden. 2 Punkte, 4 und 6, zeigen anormal große Nachhallzeiten an. Über die Qualität dieser Räume wird nichts Nacheiliges angegeben, sondern lediglich die Bemerkung gemacht, daß die Säle, wie übrigens auch 10, „ziemlich laut“ seien. Somit muß festgestellt werden, daß es außer den durch das lineare Gesetz erfaßten Räumen vereinzelt auch solche gibt, deren Nachhallzeit erheblich größer als von der Regel verlangt, deren Akustik aber gleichwohl gut ist. Wir wollen sie vorläufig als „Ausnahmefälle“ führen und die andern als regulär bezeichnen. — Die Gerade der Fig. 1 hat die Gleichung

$$T_n = 0,83 + 0,041 \sqrt[3]{V}.$$

Man kann das Anwachsen der günstigsten Nachhallzeit mit der Raumgröße durch Zusatzannahmen mit der oben erwähnten Vorstellung zu vereinbaren suchen; aber man muß

1) Mitgeteilt bei S. Lifschitz, a. a. O.

dann wohl in jedem Fall dem musikalischen Empfinden ein sehr kompliziertes Verfahren der Urteilsbildung zumuten. Richtiger scheint es, anzunehmen, daß *nicht* der Nachhall, sondern eine andere Größe für die Akustik eines Raumes primär maßgebend ist. Aus dem Gesetz, das diese Größe befolgt, müßten sich dann sowohl die regulären Fälle der Gl. (1) als auch die Ausnahmen ableiten lassen.

I.

Einen Versuch in dieser Richtung macht Lifschitz.¹⁾ Er glaubt gefunden zu haben, daß für Räume unterhalb 350 m³ die günstigste Nachhalldauer konstant ist [seine Beobachtungen sind jedoch innerhalb der Fehlergrenzen auch mit Gl. (1) verträglich]. Er schließt daraus, daß es eine günstigste mittlere Intensität gebe, die in kleineren Räumen sich dadurch einstellt, daß der Redner oder Instrumentalist die Lautstärke seiner Darbietungen entsprechend wählt. Bei wachsender Raumgröße steigt der Lautstärkebedarf und übersteigt schließlich die Fähigkeiten des Schallerzeugers; zum Ausgleich soll jetzt, nämlich von der 350 m³-Grenze an, die Nachhalldauer so zunehmen, daß die nach Abschalten der Schallquelle insgesamt noch dem Gehör zugeführte logarithmisch gemessene Energie in Räumen aller Größe dieselbe ist: $T' \log E = \text{const.}$, wo T' die „wirkliche“ Nachhalldauer, d. h. die Zeit für das Herabsinken unter die Reizschwelle ist, „It implies“, bemerkt Macnair²⁾, der an der Lifschitzschen Annahme festhält, „that one's brain is a ballistic instrument“.

Die Voraussetzung einer ein für allemal gegebenen Schallleistung scheint nicht recht glücklich. Schon der Solist kann seine Lautstärke wohl in höherem Maße ändern, als Lifschitz annimmt, auf jeden Fall aber vermag ein Orchester sich durch erhöhte Besetzung leistungsmäßig jeder Raumgröße anzupassen. Eine Regulierung nach unten schließlich ist immer möglich. Fällt aber die Voraussetzung konstanter Schallleistung, so folgt aus der Lifschitzschen Grundannahme beispielsweise, daß auch ein Raum mit sehr langer Nachhalldauer befriedigend wirkt, wenn nur die Stärke der Darbietungen geschwächt wird. Somit wäre jede (hinreichend große) Nachhalldauer erlaubt, entgegen der zu erklärenden Beobachtung, daß die Nachhalldauer nach unten *und* oben beschränkt ist.

1) S. Lifschitz, a. a. O.

2) W. A. Macnair, Bell. Syst. Techn. Journ. 9. S. 390—397. 1930.

Auf die Unzulässigkeit der Lifschitzschen Annahme haben zuerst Schuster und Waetzmann¹⁾ hingewiesen. Die Verfasser korrigieren den Lifschitzschen Ansatz, indem sie versuchsweise die Schalleistung nicht konstant, sondern proportional der dritten Wurzel aus dem Volumen nehmen. Wahrscheinlicher sei jedoch, daß im Idealfall Nachhalldauer und Reizstärke in allen Räumen dieselbe sein müßten, und nur kompromißweise sei ein gewisses Sinken der Reizstärke erlaubt, das bei konstanter wahrer Nachhallzeit die Sabine'sche Nachhalldauer steigern läßt.

Konstante wahre Nachhallzeit fordert auch Békésy²⁾. Er geht jedoch wiederum von konstanter Schalleistung aus, die er beim Solisten als vorhanden annimmt und glaubt, die Dämpfung aller Räume werde empirisch regelmäßig für Solisten optimal gewählt. Hat man eine Schallquelle, die notorisch ihre Leistung steigern kann, also ein Orchester, so ist die Raumdämpfung nicht mehr optimal. Békésy gibt das selbst an, weist aber auf gewisse psychische Eigentümlichkeiten hin, die dem musikalischen Empfinden die Unangemessenheit der Nachhallzeit bei Orchesterkonzerten weniger fühlbar machen könnten.

In den folgenden Ausführungen wird versucht, durch Analyse des *Anhallvorganges* einen Beitrag zur Klärung der für die Raumakustik so wichtigen Frage zu liefern.

II.

Eine Schallquelle in einem geschlossenen Raum möge momentan auf konstante Abstrahlung gebracht werden; dann tritt vom Zeitpunkt $t = 0$ an durch einen gewissen Punkt P des Raumes eine Intensität I_0 in bestimmter Richtung hindurch, die durch die alsbald einsetzenden Reflexionen verstärkt wird und bis zu einem (prinzipiell nach unendlich langer Zeit erreichten) Endwert I_∞ wächst. I_∞/I_0 möge als Anhallverhältnis, die Zeit, in der die Intensität von I_0 auf $(1-p)I_\infty$ gewachsen ist, als Anhallzeit $T_a(p)$ bezeichnet werden; es empfiehlt sich nicht, p schon an dieser Stelle zahlenmäßig festzulegen. Bei der zweiten Definition ist die Annahme, die wir auch in folgendem festhalten, gemacht, daß die Reflexionen häufig genug erfolgen, um eine Approximation des genauen Anhallverlaufes durch eine stetige Funktion zu rechtfertigen.

1) K. Schuster u. E. Waetzmann, *Ann. d. Phys.* [5] 1. S. 691 bis 695. 1929.

2) G. v. Békésy, *Ann. d. Phys.* [5] 8. S. 851—873. 1931.

Wir beschränken uns auf die Betrachtung parallelepipedischer Räume. Da die Beobachtungen ergeben haben, daß sie nur durch ihr Volumen charakterisiert sind, so betrachten wir im folgenden aus Bequemlichkeitsgründen einen kubischen Raum mit der Kantenlänge ϱ ; es ist dann

$$(2) \quad V = \varrho^3.$$

Wir betrachten die in Richtung einer Kante ($+X$) durch einen Punkt P hindurchtretende Intensität. Sie ist zunächst I_0 ; da der Vorgang, in dem der Schall auf alle Richtungen gleichmäßig verteilt wird, hier im einzelnen nicht interessiert, nehmen wir an, daß sogleich der Punkt P nach allen 6 (positiv und negativ genommenen) Koordinatenrichtungen je von der Intensität I_0 durchsetzt wird. Nach dem ersten Rückwurf der speziell ins Auge gefaßten Welle wird der Punkt P in der negativen X -Richtung von der Intensität $I_0(1+r)$ durchsetzt, wo $r = 1 - \alpha$ der Reflexionskoeffizient ist, nach dem zweiten, wieder in der ursprünglichen Richtung, von der Intensität $I_0(1+r+r^2)$, nach dem n -ten Rückwurf also von

$$(3) \quad I_n = I_0 \frac{1 - r^{n+1}}{1 - r}.$$

Dasselbe Gesetz gilt für die 5 anderen Intensitäten, die also nicht einzeln betrachtet zu werden brauchen. — Die zwischen dem Hindurchtritt einer Intensität durch den Punkt P und ihrer Wiederkehr nach 2 Reflexionen verlaufende Zeit ist $2\varrho/c$ und die Zeit für n -Reflexionen — für gerade n genau, für große ungerade mit verschwindendem Fehler — ist

$$(4) \quad t = n \frac{\varrho}{c}.$$

Mit stetiger Interpolation folgt dann aus (3):

$$(5) \quad I(t) = I_0 \frac{1 - r^{\frac{\varrho + ct}{\varrho}}}{1 - r}.$$

Der Endwert der Intensität für $t = \infty$ ist:

$$(6) \quad I_\infty = \frac{I_0}{1 - r}.$$

Das oben definierte Anhallverhältnis ist also

$$(7) \quad \frac{I_\infty}{I_0} = \frac{1}{1 - r} = \frac{1}{\alpha},$$

wo α nötigenfalls ein Mittelwert $\Sigma \alpha_r F_r / \Sigma F_r$ ist.

Ersetzt man in (5) r durch $\ln r$:

$$(8) \quad I(t) = I_\infty \left(1 - e^{\frac{\varrho + ct}{\varrho} \ln r} \right),$$

so ist nach Definition die Anhallzeit T_a diejenige, die den Exponenten zu $\ln p$ macht. Also

$$(9) \quad \frac{q + c T_a}{q} \ln r = \ln p$$

oder

$$(10) \quad T_a = \frac{q}{c} \frac{\ln \frac{1}{p} - \ln \frac{1}{r}}{\ln \frac{1}{r}}.$$

Die Nachhalldauer rechnen wir vom Augenblick des Erlöschens der Schallquelle an; die nach der n -ten Reflexion bzw. nach der Zeit t verbleibende Intensität ist

$$(11) \quad \begin{cases} I_n = I_\infty r^n, \\ I(t) = I_\infty r^{\frac{c}{q} t}. \end{cases}$$

Die Sabinesche Definition des Nachhalls T_n liefert die Bedingung:

$$(12) \quad T_n = \frac{6}{\log e} \frac{q}{c} \frac{1}{\ln \frac{1}{r}}.$$

Durch Elimination $\ln 1/r$ aus (10) und (12) erhält man zwischen Anhallzeit und Nachhallzeit die Beziehung

$$(13) \quad T_n = \frac{6}{\log e} \frac{1}{\ln \frac{1}{p}} \left(T_a(p) + \frac{q}{c} \right).$$

III.

Bevor wir an eine Diskussion der abgeleiteten Gleichungen gehen, muß noch untersucht werden, wie weit ihre Form durch die anschaulichen, aber etwas gewaltsamen Voraussetzungen, die wir über den Schallausbreitungsvorgang gemacht haben, beeinflußt ist. — Betrachtet man nicht-achsenparallele Schallbündel, so zeigt sich zunächst, daß für sie der mittlere freie Schallweg, d. h. der Weg zwischen zwei Reflexionen, nicht mehr gleich ϱ bzw. $\sqrt[3]{V}$, sondern kürzer ist. Das hat Sabine, unter der Voraussetzung exponentiellen Nachhallverlaufs, in seinen Beobachtungen bestätigt gefunden. Da andererseits die exponentielle Form des Nachhallverlaufs experimentell sicher gestellt ist¹⁾, so heißt das, daß die Gl. (11), auf die wir geführt wurden, richtig ist, wenn nur q durch den mittleren freien Schallweg q' ersetzt wird.

1) E. Meyer u. F. Just, ENT 5. S. 203. 1928.

Der mittlere freie Schallweg im Anhallvorgang muß, mindestens während der ersten Hin- und Hergänge, nicht derselbe sein wie beim Nachhallvorgang. Sieht man hiervon ab, so muß die Anhallkurve dem Wert I_∞ (wo I jetzt auch die Energiedichte bedeuten darf) nach demselben Gesetz zustreben wie die Nachhallkurve dem Werte Null. Anhall- und Nachhallkurve sind also Umkehrungen voneinander, — mit einem wesentlichen Unterschied: Während der Nachhallvorgang von I_∞ auf Null führt, läuft der Anhall zwischen einem *endlichen* Werte I_0 , der Intensität (oder Energiedichte) in der ersten, freien, noch keinmal reflektierten Welle, und $I_\infty = \frac{I_0}{\alpha}$. Die Anhallkurve ist kongruent dem Stück der Nachhallkurve, das zwischen den Ordinaten $I_\infty - I_0$ und Null liegt. — Die Umkehrung der Nachhallkurve, d. h. die Kurve, die aus ihr durch Umkehrung des Vorzeichens von I entsteht und von Null auf I_∞ führt, hat, wenn jetzt ϑ die Zeit bedeutet, die Gleichung

$$I = I_\infty (1 - e^{-k\vartheta}),$$

wo $k = \ln \frac{1}{r} \cdot \frac{c}{\ell}$ ist. Für $\vartheta = t_0$ möge $I = I_0$ sein; das Stück der Kurve, das zwischen $\vartheta = t_0$ und $\vartheta = \infty$ liegt, stellt dann den Anhallvorgang dar. Die Zeit t für den Anhallvorgang zählen wir so, daß zu $t = 0$ $I = I_0$ gehört. Damit ist die Gleichung der Anhallkurve

$$I = I_\infty (1 - e^{-k(t+t_0)}).$$

Nun ist aber für $t = 0$

$$I_0 = \frac{I_0}{\alpha} (1 - e^{-kt_0}),$$

$$e^{-kt_0} = 1 - \alpha = r,$$

$$kt_0 = \ln \frac{1}{r},$$

und damit ist endgültig:

$$I = \frac{I_0}{1-r} \left(1 - e^{\left(\frac{c}{\ell'} t + 1\right) \ln \frac{1}{r}} \right).$$

Das ist genau die Gl. (5), nur ist ϱ' an Stelle von $\varrho = \sqrt[3]{V}$ getreten. — Sabine entnahm seinen Messungen, daß der mittlere freie Schallweg $\varrho' = 0,62 \sqrt[3]{V}$ sei; Jäger¹⁾ fand aus einer statistischen Betrachtung, unter Voraussetzung gleichmäßiger Richtungsverteilung der Schallwellennormalen,

$$\varrho' = \frac{4V}{F}.$$

1) G. Jäger, Wiener Akad.-Ber. Mathem.-naturw. Kl. Bd. 120, Abt. IIa. 1911.

Das ergibt für den Kubus $\varrho' = 0,67 \sqrt[3]{V}$, für einen Raum mit dem Kantenverhältnis 2:1:1, der den üblichen Proportionen näher kommt, $\varrho' = 0,63 \sqrt[3]{V}$.

Schließlich ist auch noch an die Möglichkeit zu denken, daß der Schallweg beim Anhallvorgang, mindestens bei den weiterhin besonders interessierenden ersten Reflexionen, von dem freien Schallweg des Nachhallvorganges etwas verschieden ist, z. B. ihn in bestimmtem Verhältnis übertrifft; das Verhältnis wird von der Verteilung der Schallquellen im Raum und ihrer Richtcharakteristik abhängen. Man erhält dann, wenn die Schallwege ϱ' bzw. ϱ'' sind, an Stelle von (13):

$$T_n = \frac{6}{\log e} \frac{\varrho''}{\varrho'} \frac{1}{\ln \frac{1}{p}} \left(T_a + \frac{\varrho'}{c} \right).$$

Es sind das Möglichkeiten, die vorerst, d. h. bis zum Vorliegen genauerer Experimentaldaten außer acht gelassen werden können, zumal ihr zahlenmäßiger Einfluß auf die abzuleitenden Ergebnisse gering ist. Wir rechnen daher im folgenden mit $\varrho = \sqrt[3]{V}$ weiter und werden nur gelegentlich die Zahlwerte, die der Annahme $\varrho' = \frac{2}{3} \sqrt[3]{V}$ entsprechen, mit angeben.

IV.

Die Gl. (13) stellt die Nachhalldauer als Funktion von ϱ dar. Die Beziehung ist dann und nur dann linear, wenn es ein Wertepaar $(p, T_a(p))$ gibt, das allen Räumen gemeinsam, also unabhängig von ϱ ist. Der Vergleich mit (1) liefert, daß sein muß:

$$(14) \quad T_a = \frac{a}{cb},$$

$$(15) \quad p = e^{-\frac{6}{\log e} \frac{1}{cb}}.$$

Mit den oben angegebenen Werten der Konstanten a und b liefert das: $p = 0,37$, $T = 0,06$ Sek. Der Einfachheit halber benutzen wir diese Zahlen an Stelle der allgemeinen Ausdrücke (14) und (15); selbstverständlich kann sich an den Werten durch künftige Messungen noch einiges ändern.

Denken wir uns die Anhallkurven der verschiedenen akustisch guten Räume in Koordinaten I, t so eingetragen, daß alle demselben Endwert I_∞ zustreben, so bedeutet das gefundene Ergebnis: Die Anhallkurven (zunächst nur der regulären Räume) schneiden sich sämtlich in einem Punkt. Defi-

nieren wir nunmehr endgültig als Anhalldauer die Zeit, in der die Intensität von ihrem Anfangswert I_0 auf 0,63 des Endwertes I_∞ wächst, so tritt an Stelle des Gesetzes vom linearen Anwachsen der optimalen Nachhalldauer der

Satz: Die Dämpfung eines Raumes ist so zu bemessen, daß die Anhalldauer gleich 0,06 Sek. ist.

Der mittlere Absorptionskoeffizient, der für die Erfüllung dieser Bedingung sorgt, ist nach (10):

$$(16) \quad \alpha = 1 - e^{-\frac{e \ln 1/p}{e + c T_a}} = 1 - e^{-\frac{0,99 e}{e + 0,06 c}}.$$

Mit wachsender Raumgröße wächst also der erforderliche Absorptionskoeffizient und sinkt das Anhallverhältnis.

V.

Der Anfallsatz besagt nicht etwa, daß die Anhallkurven verschieden großer, optimal gedämpfter Räume identisch sind; das ist durch Dämpfungsmaßnahmen überhaupt nicht zu erreichen. Er nennt nur eine allen optimalen Anhallvorgängen gemeinsame Eigentümlichkeit, die nämlich, daß sie 60 Millisek. nach ihrem Beginn von ihrem Anstieg nur noch einen Rest von 37% des Endwertes zurückzulegen haben. Diese 37%, fast genau 2 Phon, sind für das subjektive Empfinden nur noch ein geringer Betrag, und der Inhalt des Satzes ist also der, daß der Anhallvorgang in 0,06 Sek. *nahezu abgeschlossen* sein muß. — Das stimmt ausgezeichnet mit einer Beobachtung von Watson¹⁾: „Reflected sounds reaching the auditors within 0,05 second after the direct sound are beneficial in reenforcing words, but sounds coming later than 0,05 second produce a blurring and should be absorbed at the reflecting surface.“ — Man kann, in Umkehrung des hier gewählten Verfahrens, aus dieser Beobachtung die ganze Theorie des optimalen Nachhalls herleiten.

Daß die musikalisch befriedigende Anhallzeit nach oben beschränkt ist, erscheint nach elementaren Erfahrungen ohne weiteres verständlich; „schwer ansprechende“ Räume (und Instrumente) sind nicht beliebt. Auch die gefundene Größenordnung ist naheliegend: Die mittlere Dauer einer gesprochenen Silbe ist etwa 0,2 Sek.; die Anhalldauer ist hinreichend klein gegen diese Zeit. Die raschen Sechzehntel eines Allegrosatzes dauern etwa je 0,075 Sek. an; sie kommen gerade noch voll zur Ausbildung.

1) F.R. Watson, Phys. Rev. **33**. S. 283. 1929; vgl. auch E. Petzold, Elem. Raumakustik S. 8, 66.

Weniger einleuchtend dagegen ist es, daß die Anhallzeit auch nach unten beschränkt sein soll; wir werden diese Forderung daher auf eine andere zurückführen. — Eine Verkürzung der Anhallzeit in einem gegebenen Raume ist nur dadurch möglich, daß der Reflexionskoeffizient r verkleinert wird (10). Damit sinkt aber auch das Anhallverhältnis (7) und nähert sich schließlich der 1 so sehr, daß von einem Anhallvorgang eigentlich nicht mehr gesprochen werden kann. An Stelle eines Mindestwertes der Anhallzeit kann man also maximales Anhallverhältnis fordern und den Anhallsatz in der Form aussprechen:

Das Anhallverhältnis muß möglichst groß sein und ist nur dadurch beschränkt, daß die Anhallzeit 0,06 Sek. nicht überschreiten darf.

Darin liegt auch die Aussage, daß die Akustik eines Raumes, dessen Nachhalldauer unterhalb der Geraden, dessen Anhalldauer also nach (13) unterhalb 0,06 Sek. liegt, besser werden muß, wenn man die Dämpfung vermindert. In der Tat wird das von den beiden Räumen 9 und 11 der Fig. 1 berichtet.

Rechnet man mit $\varrho' = \frac{2}{3} \sqrt[3]{V}$, so findet man für T_a denselben Wert 0,06 Sek., für p dagegen 0,52. Das ändert nichts Wesentliches, es besagt nur, daß der nach 60 Millisek. noch zurückzulegende Rest 2,8 (statt 2) Phon beträgt.

VI.

Das Anhallverhältnis nimmt mit wachsendem ϱ ab, aber nicht gegen 1, sondern gegen den Grenzwert $\frac{1}{0,63} = 1,6$. Der Übergang zum freien Raum mit dem Anhallverhältnis 1 ist aber nur scheinbar unstetig. Die Anhallkurven verlaufen mit wachsender Raumgröße immer flacher und flacher, so daß die Zeit, nach der irgendein zwischen 0,63 I_∞ und I_∞ liegender Wert erreicht wird, gegen Unendlich geht. Die Grenzkurve für $\varrho = \infty$ wird schließlich horizontal. Beschränkt man sich auf die Betrachtung endlicher Zeiten, so nimmt also das Verhältnis von End- zu Anfangsintensität stetig gegen Null ab. Das heißt insbesondere, daß das an sich schon geringe Anhallverhältnis großer Räume sich praktisch nur zu einem Bruchteil einstellt, ein Ergebnis, das noch bekräftigt wird, wenn man den in Wirklichkeit unstetigen Verlauf des Anhalls berücksichtigt.

Will man die unbegrenzte Annäherung an die ungünstigen Verhältnisse des freien Raumes vermeiden, so muß man fordern, daß das Anhallverhältnis stets größer ist als ein Wert A , der größer ist als 1,6.

Daraus folgt dann, daß es eine maximale Raumgröße gibt, oberhalb derer vom Standpunkt des Anhallvorgangs eine befriedigende Akustik nicht mehr zu erzielen ist. (Daß in sehr großen Räumen die musikalische Güte auch durch andere Schwierigkeiten — Echo, ungleichmäßige Schallverteilung — bedroht ist, braucht in diesem Zusammenhang nicht betrachtet zu werden.) Es ergibt sich zunächst aus (7) ein Minimalwert des (mittleren) Reflexionskoeffizienten $r_{\min} = \frac{(A-1)}{A}$. Aus (10) folgt dann:

$$(17) \quad \varrho_{\max} = \frac{c T_a \ln \frac{1}{r_{\min}}}{1 - \ln \frac{1}{r_{\min}}}$$

oder

$$(18) \quad \varrho_{\max} = c T_a \frac{\ln \frac{A}{A-1}}{1 - \ln \frac{A}{A-1}}.$$

Unter Benutzung von (2) findet man dann als das vom Standpunkt des Anhallvorganges (mit einer noch zu erwähnenden Ausnahme) maximal mögliche Volumen:

$$(19) \quad V_{\max} = 2,1 \cdot 10^{-4} c^3 \frac{\ln^3 \frac{A}{A-1}}{\left(1 - \ln \frac{A}{A-1}\right)^3}.$$

Mit $A = 2$ gibt das rd. 100 000 m³ als größten möglichen Raum, mit $A = 2,5$ aber nur rd. 10 000 m³. Das heißt, daß das Anhallverhältnis mit wachsendem Raum, bei festgehaltener Anhallzeit, nur sehr langsam abnimmt und daß das Maximum der Raumgröße nicht sehr scharf bestimmt sein kann. Mit $\varrho' = \frac{2}{3} \varrho$ findet man zunächst, daß A größer sein muß als 2,3 und daß z. B. für $A = 2,5$ das Maximalvolumen rd. 30 000 m³ beträgt.

Eine höchst merkwürdige Folgerung ergibt sich für die optimale Nachhalldauer in sehr großen Räumen. Ist das größte Anhallverhältnis, das man dem Raum geben kann, ohne die zulässige Anhallzeit zu überschreiten, so klein geworden,

daß es subjektiv von 1 nicht mehr unterscheidbar ist, so hat es keinen Sinn, es „möglichst groß“ zu machen. Das heißt aber, daß es für die Raumdämpfung nur noch eine untere, aber keine obere, für die günstigste Nachhalldauer nur noch eine obere, aber keine untere Schranke gibt! Oberhalb eines gewissen Wertes ρ_e von ρ muß also die Nachhallgerade in eine Fläche entarten, die nach oben durch die Verlängerung der Geraden, nach unten durch die Abszissenachse begrenzt ist.

Petzold¹⁾ erwähnt, daß der Trokadero in Paris bei 63000 m³ ($\rho = 40$) nur eine Nachhalldauer von 1,45 Sek. hat. Leider sind nähere Angaben über die Art des Raumes und der Messung nicht gemacht, so daß man die Angabe nicht unbedingt als Bestätigung der hier gezogenen Folgerung ansehen wird. Über das Nachhallgesetz in sehr großen Räumen werden erst weitere Messungen eine Auskunft geben können. — In der Figur ist als ρ_e versuchsweise 35 m angenommen.

VII.

Der Anhallsatz liefert die Nachhallgerade, d. h. die Fälle, die als die Regel angesehen werden und jedenfalls in der Mehrzahl sind. Er muß auch das Gesetz für jene Räume enthalten, deren Akustik gut, deren Nachhalldauer aber länger ist, als die Regel verlangt.

Wir haben bei der Ableitung angenommen, daß die Schallwege sämtlich in Luft verlaufen. Nun gibt es Säle, vorzugsweise Holzkonstruktionen, bei denen ein Teil der Schallenergie von den festen Begrenzungen aufgenommen, fortgeleitet und an anderer Stelle des Raumes wieder an die Luft abgegeben wird. Dieser Teil wird mit erheblich größerer Geschwindigkeit ausgebreitet als der Luftschall; es ist klar, daß durch Wandleitung, selbst wenn sie nur einen verhältnismäßig geringen Bruchteil der Gesamtleistung erfaßt, der Anhallvorgang befördert, die Anhalldauer verkürzt werden muß. Wir tragen dem dadurch Rechnung, daß wir in die für den Anhall geltende Gl. (10) und die aus ihr folgenden eine „Ausbreitungsgeschwindigkeit“ c_1 eintragen, die c um so mehr übertrifft, je größer der durch Wandleitung übertragene Energiebruchteil und die Schallgeschwindigkeit in der Wand ist.

Die im Luftschall enthaltene Energie vermag in die Wand, deren Schallhärte ja viel größer ist, nicht als Schall einzudringen. Das bedeutet, daß zum Wirksamwerden der Wand-

1) E. Petzold, a. a. O., S. 78.

leitung (außer geeigneten Materialkonstanten) feste Verbindung zwischen Schallquelle und Wand erforderlich ist; es besagt aber auch, daß für den Nachhallvorgang, d. h. für das Verschwinden des Luftschallfeldes, das Vorhandensein schalleitender Wände durchaus belanglos ist. In Gl. (12) ist daher wie zuvor für c die Schallgeschwindigkeit in Luft einzusetzen. Aus der modifizierten Gl. (10) und der unveränderten Gl. (12) ergibt sich an Stelle von (13):

$$(20) \quad T_a = \frac{6}{\log e} \frac{1}{\ln 1/p} \left(\frac{c_1}{c} T_a + \frac{q}{c} \right).$$

Da keine Veranlassung besteht, für T_a und p andere Werte als bisher einzusetzen, so besagt das also: Bei Vorhandensein von Wandleitung ist die günstigste Nachhalldauer größer als in einem gleichen Raum ohne Wandleitung. Es muß sich andererseits auch in jedem parallelepipedischen Raum, der akustisch gut ist, aber einen irregulär großen Nachhall aufweist, experimentell eine merkliche Wandleitung nachweisen lassen.

Größere Nachhalldauer bedeutet größere Reflexion: Wandleitung vergrößert also in einem optimal gedämpften Raum das Anhallverhältnis. Z. B. ergibt sich für die Räume 4 und 6 der Fig. 1 (Boston Musik Hall und Leipziger Gewandhaus) eine Ausbreitungsgeschwindigkeit c_1 von 504 bzw. 565 m/sec. Aus (16) erhalten wir, indem wir c durch c_1 ersetzen, die zugehörigen Absorptionskoeffizienten, und schließlich aus (7) das Anhallverhältnis zu 2,7 bzw. 3,0, während sich ohne Wandleitung 2,3 bzw. 2,4 ergeben würde.

Ist es richtig, daß das Anhallverhältnis „möglichst groß“ zu sein hat, so ist von Räumen mit nennenswert vergrößerter Ausbreitungsgeschwindigkeit (bei optimaler Dämpfung) eine besonders gute Akustik zu erwarten. In der Tat wird von Räumen mit Holzwänden, deren „Mitschwingen“ zum Teil ausdrücklich erwähnt wird, sehr günstig berichtet. Man vergleiche den Handbuchartikel von Michel¹⁾. — Bestätigt sich die hier vorgetragene Auffassung, so muß es möglich sein, auf Grund laboratoriumsmäßiger Messungen der einschlägigen Materialkonstanten den besonderen hier dargestellten Verhältnissen schon beim Entwurf solcher Räume Rechnung zu tragen.

Ob es möglich sein wird, den Anhallvorgang eines gegebenen Raumes mit den Hilfsmitteln der Elektroakustik nach Wunsch zu beeinflussen, ist eine Frage, auf deren Wichtigkeit hier nur hingewiesen werden kann.

1) E. Michel, Handb. Geiger-Scheel. 8. S. 690—692.

Mit der Ausbreitungsgeschwindigkeit, und zwar mit ihrer dritten Potenz, wächst, wie aus Gl. (19) ohne weiteres zu entnehmen, die maximal zulässige Raumgröße, für eine Ausbreitungsgeschwindigkeit von 565 m/sec z. B. fast auf das Fünffache.

VIII.

Der Anfallsatz ergibt sich aus dem linearen Anwachsen der günstigsten Nachhalldauer zwar zwanglos, aber indirekt; es bedarf keiner Bemerkung, daß eine *direkte* Prüfung seines Inhalts ebenso wie eine Untersuchung der aus ihm fließenden Folgerungen außerordentlich erwünscht ist.

Bestätigt es sich, daß Anhallverhältnis und Anhallzeit eine so große Rolle für das musikalische Empfinden spielen, so reicht die Bedeutung dieser Tatsache über die Fragen der Raumdämpfung hinaus zu allen Gebieten der musikalischen Akustik. Insbesondere für elektroakustische Übertragungssysteme würde sich ein neuer Gesichtspunkt ergeben. Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß die natürliche Anhallkurve durch die Einschwingvorgänge von Mikrophon, evtl. Aufzeichnungsgerät, Verstärker und Lautsprecher weitgehend deformiert wird. Vielleicht liegt hier eine Ursache dafür, daß selbst Apparaturen, die — im eingeschwungenen Zustand! — frequenztreu und frei von nichtlinearen Verzerrungen sind, die Illusion der Echtheit nicht völlig aufkommen lassen.

Zusammenfassung

Es wird der Satz ausgesprochen, daß *die* Raumdämpfung optimal ist, für die der Anhallvorgang nach 0,06 Sek. nahezu, d. h. bis auf 2 Phon, abgeschlossen ist. Hieraus folgt für die günstigste Nachhalldauer

1. das empirisch gefundene Gesetz vom linearen Anwachsen mit der dritten Wurzel aus dem Raumvolumen, und zwar wenn alle Schallwege in Luft verlaufen.
2. ein größerer Wert, wenn die Schallausbreitung zum Teil über feste Körper erfolgt.
3. ein Undefiniertwerden für sehr große Räume.

Auf andere Folgerungen und Beziehungen zu anderen Gebieten wird hingewiesen.

(Eingegangen 19. Juli 1932)

Über Vorgänge im Quecksilberbogen*)

Von Joachim Kömmnick

(Mit 15 Figuren)

Inhaltsübersicht: A. Einleitung. — B. Apparatur. — C. Sondenmethode: 1. Elektronenströme; 2. Ionenströme. — D. Diskussion der Sondencharakteristiken: 1. Geradlinige Charakteristiken; 2. Gekrümmte Charakteristiken. — E. Ergebnisse: 1. Allgemeines; 2. Fehlerabschätzung. — F. Diskussion der Ergebnisse: 1. Kathodenfall; 2. Dunkelraum; 3. Positive Säule; 4. Trägerkonzentrationen; 5. Radialer Potentialverlauf; 6. Wandladungen; 7. Anodenfall; 8. Messungen mit verschiebbarer Anode. — G. Zusammenfassung. — Literaturverzeichnis.

A. Einleitung

Die nach der Entdeckung des Quecksilberlichtbogens durch Arons¹⁾ an dieser Entladung angestellten Messungen der Charakteristiken, des „inneren Widerstandes“ usw. haben keine Beobachtungen ergeben, die sich von den an den bekannten Lichtbögen gemachten wesentlich unterscheiden. Tieferen Einblick gewährten Potentialmessungen mit statischen Sonden, die im Quecksilberbogen ähnlich wie in Glimmentladungen leicht durchführbar sind. Gegen die Methode der statischen Sonden sind vielfach Einwände erhoben worden. Langmuir wies dann nach, daß diese zu Recht bestanden. Durch diese Erkenntnis sind alle früheren Messungen des absoluten Potentials mit statischen Sonden nur noch für qualitative Betrachtungen brauchbar.**)

Die von Langmuir am Quecksilberbogen entwickelte dynamische Sondenmethode hat der Gasentladungsphysik ganz neue Möglichkeiten eröffnet und dadurch ungemein befruchtend auf unsere Vorstellungen vom Elektrizitätsdurchgang durch Gase eingewirkt. Es schien daher lohnend, mit der Langmuirschen Methode den ganzen Quecksilberbogen zu untersuchen, zumal bisher nur Arbeiten über die einzelnen Entladungsgebiete, wie positive Säule und Kathodenfall, bekannt geworden sind. Lübecke hat Anzeichen

*) Berliner Dissertation.

**) Für Messungen der Feldstärke mit Doppelsonde gilt dies nicht, doch müssen hier, wie Wehnelt gezeigt hat, Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung von Fehlern beachtet werden.³⁾

dafür gefunden, daß bei verschiedenen Dampfdrucken die Struktur des Bogens möglicherweise eine andere ist.³⁾ Daher schien es aussichtsreich zu sein, in Analogie zu den Glimmentladungen auch beim Quecksilberbogen nach Druckeffekten zu forschen, um auf diese Weise weitere Einblicke in den Mechanismus der Entladung zu gewinnen.

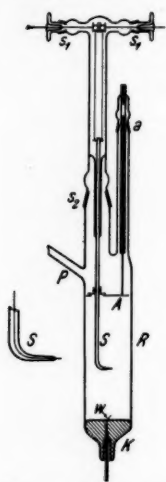
B. Apparatur

In der schematischen Zeichnung Fig. 1 bedeutet *R* das eigentliche Entladungsrohr von 12 cm Durchmesser und 60 cm Länge. Das Ansatzrohr *P* führt zur Pumpe und zum McLeod.

Das Wolframblech *W* von 0,8 cm Breite dient als Stromzuführung für das Kathodenquecksilber und in bekannter Weise zur Fixierung des Kathodenflecks.⁴⁾ Die Anode *A* aus V2 A-Stahl von 10 cm Durchmesser kann durch den Fettschliff *a* und eine Gewindespindel parallel zu sich selbst verschoben werden. Die zylindrische Sonde besteht aus Platin von 0,12 mm Durchmesser und 2–3 mm Länge. Sie ist am Ende des gebogenen Glasrohres *S* eingeschmolzen, das an zwei Zuleitungsdrähten aus Platin aufgehängt ist. Diese laufen über Rollen, die durch die Fettschliffe *s*₁ gedreht werden können und so die vertikale Verschiebung der Sonde bewirken. Der Fettschliff *s*₂ ermöglicht die Drehung der Sonde in jeder horizontalen Ebene. Ein Führungsrohr verhindert ein Pendeln der Sonde.

Fig. 1. Schematische Zeichnung des Entladungsgefäßes

Wegen der zahlreichen Fettschliffe lief während der Messungen dauernd die Gaedediffusionspumpe; dabei wurde am McLeod ein Restgasdruck $< 2 \cdot 10^{-6}$ mm Hg abgelesen. Bei den Versuchen ohne Kühlung betrug die Temperatur des Kathodenquecksilbers 55–60°C; aus der Kondensation des Quecksilbers ließ sich erkennen, daß auch hier noch die Kathode der kälteste Teil des Entladungsgefäßes war. Die für die anderen Meßreihen notwendige Kühlung wurde dadurch erreicht, daß das untere Ende des Entladungsrohres bis etwa 1 cm über die Kathodenoberfläche in ein Bad eintauchte. Ein kräftiger Rührer sorgte für gleichmäßige Tem-



peratur der Kühlflüssigkeit. Da die Berührungsfläche zwischen Kathodenquecksilber und Kühlbad groß ist, ist es berechtigt, die Temperatur des Bades gleich der des Quecksilbers zu setzen. Mit Wasserkühlung wurden so $13,5^{\circ}\text{C}$ erreicht und mit einer Kältemischung (Eis und Salz; Salz im Überschuß, so daß die Lösung stets gesättigt war) $-16,0^{\circ}\text{C}$.

Das Schaltschema zeigt Fig. 2. I_B und V_B messen Bogenstrom und Bogenspannung. Dr ist eine Drossel zur Unterdrückung von Schwingungen

($1,9\ \Omega$; $0,2$ Henry). Die Präzisionsinstrumente V_s und i_s dienen zur Messung der gegen die Anode angelegten Sondenspannung und des zugehörigen Sondenstroms. Diese beiden liefern die Sondencharakteristik, aus der sich nach Langmuir und seinen Mitarbeitern Potentialverlauf, Trägergeschwindigkeiten und -dichten in einer Gasentladung bestimmen lassen.^{5, 6)}

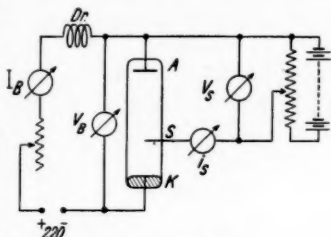


Fig. 2. Schaltung

C. Sondenmethode

Die Ableitung der für die Auswertung der Sondencharakteristiken benötigten Formeln sei hier kurz angedeutet.

Haben die in einer Gasentladung vorhandenen Ladungsträger eine Geschwindigkeitsverteilung*):

$$dn = n \cdot f(u, v) du dv;$$

so fließt zu einer zylindrischen Sonde vom Radius r und der Oberfläche F ein Strom:

$$(1) \quad i_s = \frac{a}{r} \cdot F \cdot n \cdot \varepsilon \cdot \int_{u_1}^{\infty} \int_{-v_1}^{+v_1} u \cdot f(u, v) du dv.$$

Hierin ist a der Radius der Raumladungsschicht, die sich um die Sonde bildet, n die Gesamtzahl der Ladungsträger pro Kubikzentimeter, ε ihre Ladung. Die Integrationsgrenzen geben den Geschwindigkeitsbereich an, innerhalb dessen die Geschwindigkeitskomponenten liegen müssen, damit die Träger die Sonde

*) Wegen der Beschränkung auf zwei Variable sei auf die angegebene Arbeit von Mott-Smith und Langmuir verwiesen; vgl. ⁵⁾ S. 731 und 734.

erreichen. Diese Grenzen hängen ebenso wie a von der angelegten Spannung V_s ab.*)

1. Elektronenströme

Mott-Smith und Langmuir haben für $f(u, v)$ verschiedene Funktionen eingesetzt und die zugehörige Sondencharakteristik

$$i_s = i_s(V_s)$$

berechnet. Für Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen erhält man

$$(2) \quad i_s = F \cdot J \cdot e^{-\frac{e(V_R - V_s)}{kT}}.$$

Dies gilt nur, solange $V_s \leq V_R$. In der Formel bedeuten:

V_R das am Orte der Sonde herrschende Raumpotential,

T die der Maxwellverteilung entsprechende Elektronentemperatur in $^{\circ}\text{K}$.

$$(3) \quad J = n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}; \text{ die ungerichtete Elektronenstromdichte,}$$

m die Elektronenmasse.

Bei Sondenspannungen, die negativ sind gegen das Raumpotential ($V_s < V_R$), besteht also entsprechend Gl. (2) eine lineare Beziehung zwischen $\ln i_s$ und V_s . Aus

$$\frac{d \ln i_s}{d V_s} = \frac{e}{kT} = \frac{11600}{T},$$

der Neigung der Geraden, entnimmt man die Elektronentemperatur.

Für Sondenspannungen, die positiv gegen das Raumpotential sind ($V_s > V_R$), führt die Integration von (1) nicht auf einen einfachen Zusammenhang zwischen i_s und V_s . Die entsprechende Formel läßt sich jedoch für nicht zu kleine V_s durch die folgende annähern:

$$(4) \quad i_s^2 = F^2 \cdot J^2 \cdot \frac{4}{\pi} \cdot \left[1 - \frac{e(V_R - V_s)}{kT} \right].$$

Extrapoliert man aus dieser linearen Beziehung zwischen i_s^2 und V_s auf den Wert $i_s = 0$, so wird dieser angenommen für

$$V_s = V_R - \frac{kT}{e} = V_R - \frac{T}{11600}.$$

*) Eine direkte Formel für $a(V_s)$ läßt sich nicht angeben, sondern a muß unter Zuhilfenahme einer von Langmuir und Blodgett angegebenen Tabelle aus i_s und V_s berechnet werden, vgl. 7). Die optisch gemessenen Schichtdicken stimmen nach Langmuir mit den errechneten gut überein; vgl. 5) S. 545.

Aus der (i_s^2, V_s) -Geraden erhält man also bei Kenntnis von T den Wert des Raumpotentials V_R . Für $V_s = V_R$ wird gemäß Gl. (2):

$$i_R = F \cdot J.$$

Der Sondenstrom im Raumpotential liefert die ungerichtete Elektronenstromdichte.*) Aus dieser wiederum läßt sich nach (3) die Elektronenkonzentration bestimmen. Es wird:

$$n = \frac{J}{e} \cdot \sqrt{\frac{2\pi m}{kT}} = 4,03 \cdot 10^{18} \cdot \frac{J}{\sqrt{T}}.$$

Der Zahlenfaktor gilt, wenn J in Amp./cm² gerechnet wird. Es ist wichtig, zu bemerken, daß etwa vorhandene negative Ionen durch die Sondenmethode nicht erfaßt werden, da sie wegen ihrer großen Masse zum Strom sehr wenig beitragen und sich so der Messung entziehen.

2. Ionenströme

Die angeführten Gleichungen gelten bei sinngemäßer Abänderung auch für positive Ionen, nur ist für diese der Teil der Charakteristik, der dem Exponentialgesetz gehorchen würde, nicht beobachtbar, da hier der einige Zehnerpotenzen größere Elektronenstrom, der Gl. (4) folgend, überwiegt. Der Einfluß des Ionenstromes auf die Sondencharakteristik beginnt erst bei größeren negativen Werten von V_s merklich zu werden. Der Sondenstrom nimmt schneller ab, als es der Gl. (2) entspricht, kehrt seine Richtung um und wird schließlich nur noch von positiven Ionen getragen. Der Verlauf dieses Teils der Charakteristik würde bei Maxwell'scher Geschwindigkeitsverteilung der Ionen durch Gl. (4) beschrieben werden. Im allgemeinen läßt jedoch der experimentelle Befund eine genaue Nachprüfung der Frage nach der Existenz einer Maxwellverteilung für die Ionen nicht zu.***) Für die Genauigkeit reicht es außerdem in den meisten Fällen, eine lineare Beziehung zwischen Ionenstrom und Sondenspannung anzunehmen. Auf diese Art

*) Nach Langmuir und Mott-Smith läßt sich die ungerichtete Elektronenstromdichte auch aus der Neigung der (i_s^2, V_s) -Geraden nach Gl. (4) ermitteln. Die in der vorliegenden Untersuchung benutzte Methode ist einfacher und liefert Werte, die innerhalb der Fehlergrenzen mit den nach der Langmuir'schen Methode erhaltenen übereinstimmen.

**) Tonks, Mott-Smith und Langmuir haben mit Lochsonden diese Unsicherheit zu klären gesucht, vgl. 2). Sie finden für nicht zu große beschleunigende Spannungen einen linearen Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Sondenspannung, während bei abbremsenden Spannungen nur sehr angenähert ein Exponentialgesetz gilt.

wurden in allen Messungen die Ionenströme und Ionenstromdichten ermittelt. Aus den Ionenstromdichten wurden unter der Annahme einer Iontemperatur gleich der halben Elektronentemperatur die Ionenkonzentrationen errechnet (bezüglich der Iontemperatur vgl. später).

D. Diskussion der Sondencharakteristiken

1. Geradlinige Charakteristiken

Ein Beispiel für eine „ideale“ Sondencharakteristik zeigt Fig. 3. Sie wurde aufgenommen in der Achse der positiven Säule bei einer Quecksilbertemperatur von $13,5^{\circ}\text{C}$. Kurve *a*

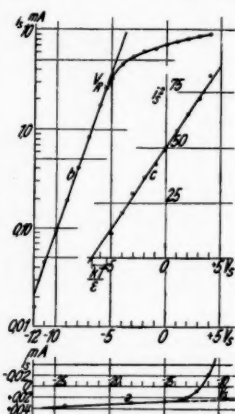


Fig. 3. Ideale Sondencharakteristik

zeigt den Verlauf für hohe negative Spannungen. Der gemessene Sondenstrom wird nach Abzug des aus der Geraden *a* extrapolierten Anteils des positiven Ionenstroms als reiner Elektronenstrom logarithmisch aufgetragen (Kurve *b*). Der Neigung von *b* entspricht eine Elektronentemperatur von $15\,800^{\circ}\text{K}$. Die Stromwerte des oberen Teils von *b* geben quadratisch aufgezeichnet die Gerade *c*, aus der sich das Raumpotential zu $-5,4$ Volt gegen die Anode bestimmt. Bei einer Sondenoberfläche von $1,23\text{ mm}^2$ errechnet sich *J* zu $0,21\text{ Amp./cm}^2$ und damit $n = 6,8 \cdot 10^{10}$ pro Kubikzentimeter.

Wenn in diesen Sondencharakteristiken bei hohen negativen Sondenspannungen Abweichungen von der

sonst gut ausgeprägten Geradlinigkeit bemerkt werden (vgl. den untersten Punkt der Kurve 3*b*), so liegt dies einerseits an der

linearen Extrapolation des Ionenstroms; andererseits ist man

durch das starke Ansteigen des Sondenstroms über mehrere

Zehnerpotenzen gezwungen, zwischen Einfachheit der Messung

und Empfindlichkeit des Instruments ein Kompromiß zu

schließen, wodurch die Genauigkeit der Messung bei kleinsten

Stromwerten leidet.

2. Gekrümmte Charakteristiken

Mehrere Maxwellverteilungen. Außer dieser „idealen“ Sondencharakteristik werden auch noch andere Typen beobachtet, und zwar sind es da zwei Erscheinungsformen, die besonders häufig

auftreten: die gegen die Voltachse konvexe und die gegen die Voltachse konkave Charakteristik. Für die erste wird ein Beispiel in Fig. 4a gegeben. Solche Sondenkurven können durch Überlagerung zweier Maxwellverteilungen erklärt werden.⁹⁾ Dabei entspricht dem Teil der Kurve mit der geringeren Neigung die höhere Elektronentemperatur. Verlängert man den unteren Teil der Kurven geradlinig und bildet man die Differenzen aus den gemessenen und den so extrapolierten Stromwerten, so ergibt deren logarithmische Aufzeichnung die Gerade 4b, aus deren Neigung man die niedrigere Elektronentemperatur entnimmt. In verschiedenen Versuchsreihen trat diese Art der Charakteristik des öfteren auf, jedoch war die Reproduzierbarkeit der Kurven zweifelhaft.

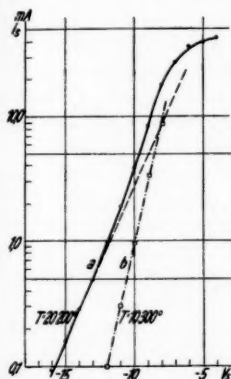


Fig. 4. Konvexe Charakteristik

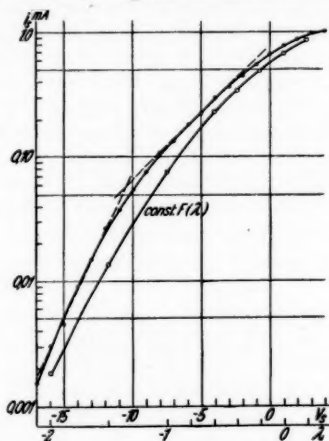


Fig. 5. Konkave Charakteristik

Abweichungen von der Maxwellverteilung. Systematisch dagegen wurden bei mäßiger Kühlung in einzelnen Teilen und bei starker Kühlung durch die ganze Entladung hindurch Sondenkurven beobachtet, die konkav gegen die Voltachse sind. Den typischen Verlauf einer solchen Charakteristik zeigt Fig. 5. Für ihre Gestalt gibt es zwei verschiedene Erklärungsmöglichkeiten: entweder es liegt eine starke gerichtete Geschwindigkeit vor, der eine Maxwellverteilung *niedriger* Temperatur überlagert ist; oder es liegt eine Maxwellverteilung *hoher* Temperatur vor, die bei den größeren Elektronengeschwindigkeiten ein Defizit aufweist. Mott-Smith und Langmuir haben die Form der Sondenkurven errechnet, die bei Translation und

überlagerter Maxwellverteilung resultiert.*) Die dort gegebene Kurve ist als $\text{const. } F(\lambda)$ entsprechend der von den Verff. gewählten Bezeichnung in Fig. 5 eingezeichnet.**) Die Ähnlichkeit der experimentellen mit der theoretischen Kurve ist sehr weitgehend, kann aber schwerlich als Beweis der ersten Erklärungsmöglichkeit gelten. Daß diese Form der Charakteristik mit abnehmendem Dampfdruck immer stärker ausgeprägt erscheint, würde für die erste Erklärung sprechen, da durch die großen mittleren freien Weglängen die Ausbildung einer gerichteten Geschwindigkeit begünstigt wird. Ein gewichtiges Argument für die zweite Möglichkeit ist jedoch die vielfach bestätigte Tatsache, daß mit abnehmendem Druck die Elektronentemperatur stark zunimmt. Man hätte also dem oberen, nahezu geradlinigen Teil der Kurve mit der geringeren Neigung eine hohe Temperatur zuzuschreiben und das Zurückbleiben des Stromes bei höheren Werten von V , auf ein Defizit in der Anzahl schnellerer Elektronen gegenüber der vollkommenen Maxwellverteilung zurückzuführen. Dieses Defizit beruht darauf, daß die schnellen Elektronen gegen die negative Aufladung der Wände anzulaufen vermögen und dort aus der Entladung verschwinden. Ferner werden die höheren Energien für Anregung und Ionisation verbraucht. Man sollte meinen, daß die beiden letzten Prozesse sich am stärksten bei hohen Dampfdrücken bemerkbar machen würden. Das ist aber nicht der Fall; denn, wenn auch bei höheren Drücken die Zahl der Stöße zwischen neutralen Gasatomen und Elektronen und damit die Ionisationswahrscheinlichkeit erhöht wird, so ist doch gleichzeitig damit eine Erniedrigung der Elektronentemperatur verbunden. Dies bedeutet aber eine starke Abnahme der Anzahl der schnelleren Elektronen, die für die unelastischen Stöße in Frage kommen. Die Zahl der Elektronen nimmt viel schneller ab, als die Stoßwahrscheinlichkeit zunimmt. Daher beobachtet man auch immer bei höheren Drücken in normalen Entladungen Maxwellverteilungen, die gut bis zu den höheren Geschwindigkeiten ausgebildet sind und nur bei den höchsten Abweichungen zeigen, die hier wohl durch die Meßgenauigkeit oder die Ab-

*) Vgl. ⁶⁾, S. 747.

**) Es ist: $\sqrt{\lambda} = \sqrt{\frac{e}{kT}} \cdot (\sqrt{V_0} - \sqrt{V})$; V_0 ist das Voltäquivalent der gerichteten Geschwindigkeit, V die auf das Raumpotential bezogene Sondenspannung. Zur Übersichtlichkeit sind die Nullpunkte der beiden Abszissenmaßstäbe gegeneinander verschoben.

diffusion der schnellsten Elektronen zur Wand hereinkommen.*) Der letzte Prozeß ist immer vorhanden. Dennoch glaubte Langmuir gezeigt zu haben, daß die Maxwellverteilung auch hinsichtlich der höchsten Geschwindigkeiten voll ausgebildet sei**), ein Resultat, das durch Schwingungen in der Entladung selbst vorgetäuscht sein kann, wie Penning nachgewiesen hat.^{11) ***)}

Zur Auswertung dieser Sondenkurven ist zu bemerken, daß in der vorliegenden Arbeit immer die zweite Erklärung zugrunde gelegt wurde, d. h. aus dem oberen Teil der Kurve, der die geringere Neigung besitzt, wurde die Elektronentemperatur bestimmt. Man kann zwar nach dem Vorgange von Druyvesteyn durch zweimalige graphische Differentiation aus den experimentellen Sondenkurven die Gestalt der Geschwindigkeitsverteilung bestimmen.¹²⁾ Dieses Verfahren ist naturgemäß sehr ungenau und das Resultat lohnt kaum die aufgewendete Mühe. Das oben begründete Verfahren bringt zwar eine gewisse Ungenauigkeit in die Auswertung der Messungen, die vielleicht eher in Kauf zu nehmen ist als eine detaillierte, aber unsicherere Angabe der zu jedem Meßpunkt gehörigen Geschwindigkeitsverteilung, die den Mechanismus der Gasentladung noch undurchsichtiger macht, als er schon ist.

E. Ergebnisse

1. Allgemeines

Nach der oben angegebenen Methode wurden in Abhängigkeit von der Temperatur des Kathodenquecksilbers der Verlauf des Raumpotentials, der Elektronentemperatur, der ungerichteten Elektronenstromdichte und der Elektronen- und Ionenkonzentration bestimmt. Die Messungen wurden vorwiegend in der Achse der Entladung bei einem Bogenstrom von 10 Amp. gemacht. Die bei den einzelnen Meßpunkten beobachteten Bogenspannungen sind als Kreuze V_B in den Kurven enthalten.

Für die Quecksilbertemperatur von 55°C zeigen die Figg. 6a den Verlauf des Raumpotentials bezogen auf die

*) Vgl. hierzu die Untersuchungen von Seeliger und Hirschert über Elektronentemperaturen in Edelgasen bei hohen Drucken.¹⁰⁾

**) Vgl. ⁹⁾, S. 599.

***) S-förmige Charakteristiken, wie sie Druyvesteyn im Nieder-voltbogen [vgl. ¹²⁾, S. 796] und Seeliger und Hirschert in verun-reinigten Entladungen [vgl. ¹⁰⁾, S. 824] begegnet sind, wurden in der vor-liegenden Untersuchung nicht beobachtet; nach dem bisher Bekannten scheinen sie nur in anormalen Entladungen aufzutreten.

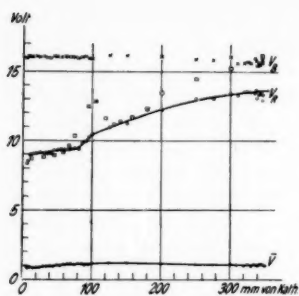


Fig. 6a und 6b

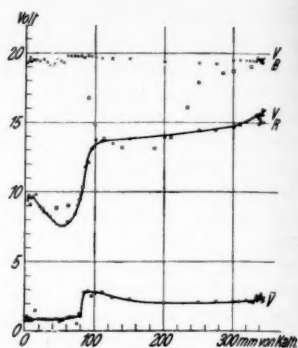


Fig. 7a und 7b

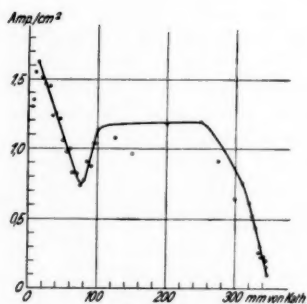


Fig. 6c

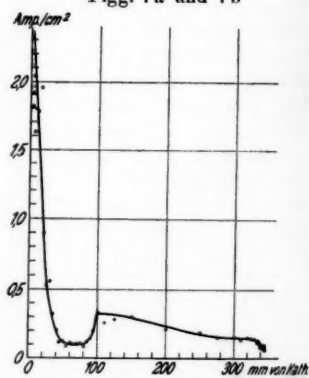


Fig. 7c

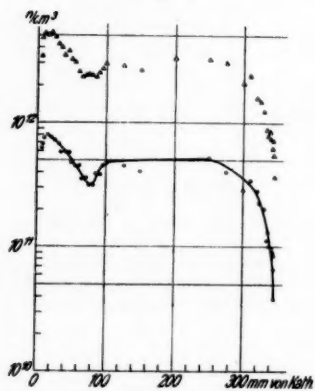


Fig. 6d

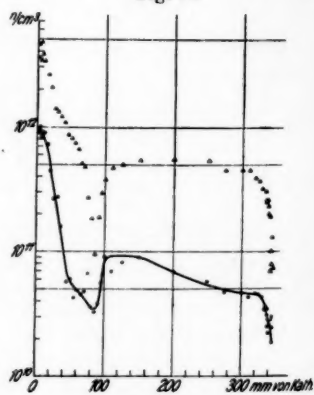


Fig. 7d

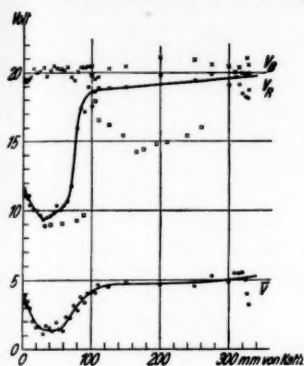


Fig. 8a und 8b

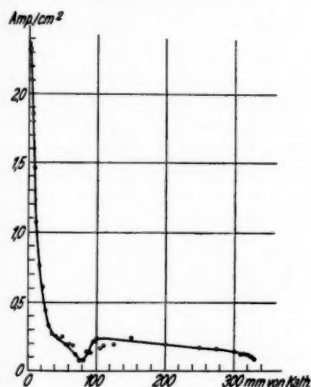


Fig. 8c

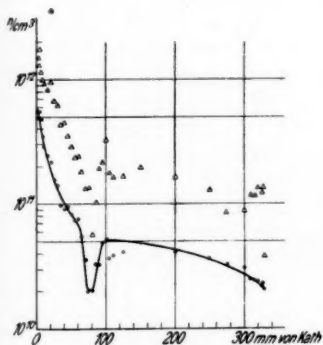


Fig. 8d

Fig. 6a und 6b: Raumpotential und Elektronentemperatur bei 55° C

Fig. 7a und 7b: Raumpotential und Elektronentemperatur bei 13,5° C

Fig. 8a und 8b: Raumpotential und Elektronentemperatur bei -16° C

Fig. 6c: Ungerichtete Elektronenstromdichte bei 55° C

Fig. 7c: Ungerichtete Elektronenstromdichte bei 13,5° C

Fig. 8c: Ungerichtete Elektronenstromdichte bei -16° C

Fig. 6d: Trägerkonzentrationen bei 55° C

○ Elektronen
△ positive Ionen

Fig. 7d: Trägerkonzentrationen bei 13,5° C

○ Elektronen
△ positive Ionen

Fig. 8d: Trägerkonzentrationen bei -16° C

○ Elektronen
△ positive Ionen

Kathode; 6b die in mittlere Voltgeschwindigkeit umgerechnete Elektronentemperatur, entsprechend der Formel:

$$\bar{V} = \frac{3kT}{2e} = \frac{T}{7733}^*);$$

6c die ungerichtete Elektronenstromdichte; 6d die Elektronen- und Ionenkonzentration. Analog zeigen die Figg. 7 den Verlauf der Größen bei 13,5° C und die Figg. 8 bei - 16° C.

Der dem Kathodenfleck nächste Meßpunkt liegt bei 2 mm Entfernung. Noch näher mit Sonden heranzugehen erscheint fast aussichtslos. Der Kathodenfleck sitzt nie ganz ruhig, sondern läuft am Wolframblech entlang¹³⁾ (mit zunehmender Kühlung wird er immer unruhiger); in diesen kurzen Abständen machen sich dann aber die geringsten Bewegungen als starke Schwankungen des Sondenstromes bemerkbar. Außerdem ist die Sonde hier nicht mehr klein gegen den Abstand von der Kathode, so daß sich ihre Länge integrierend auswirkt. Der letzte Meßpunkt liegt 1 mm vor der Anode.

2. Fehlerabschätzung

Eine Abschätzung der bei der Auswertung möglichen Fehler hat von der Elektronentemperatur auszugehen, da diese in die Bestimmung aller anderen Größen mit eingeht. Bei hohen Drucken ist, wie das Beispiel Fig. 3 zeigt, die $(\ln i_e, V_e)$ -Kurve eine sehr gute Gerade und die Elektronentemperatur kann hier leicht auf 1—2% festgelegt werden. Bei sehr starker Kühlung besteht ein größerer Spielraum für die Annäherung des oberen Teiles der Charakteristik durch eine Gerade; die der zugehörigen vollkommenen Maxwellverteilung entsprechende Elektronentemperatur kann hier nur auf 10—15% genau bestimmt werden. Der Schnittpunkt der (i_e^2, V_e) -Geraden mit der Voltachse ist auf etwa 0,1 Volt genau; dazu kommt der Fehler aus der Elektronentemperatur, so daß der Fehler des Raumpotentials bei den drei verschiedenen Dampfdrucken etwa $\pm 0,1$ Volt, $\pm 0,2$ Volt und $\pm 0,5$ Volt beträgt. Diese Unsicherheit des Raumpotentials bedingt eine Unsicherheit in der Stromdichte, die aus dem Strom im Raumpotential bestimmt wird. Die außerdem noch eingehende Oberfläche der Sonde kann bis auf 1% aus den gemessenen

*) In den ersten Arbeiten von Langmuir und der daran anschließenden älteren Literatur findet sich als Umrechnungsfaktor von Temperatur auf Voltgeschwindigkeit 11 600 statt 7733. In den neueren Arbeiten Langmuirs und anderer ist dagegen durchweg der richtige Wert 7733 angegeben worden.

Daten der Sonde errechnet werden. Da die Neigung der Sondenkurven mit zunehmender Kühlung flacher wird, so bleibt trotz zunehmender Unsicherheit des Raumpotentials der Fehler in der ungerichteten Elektronenstromdichte annähernd konstant gleich 10 %. Für den prozentischen Fehler der Trägerkonzentration ergibt die Fehlerrechnung nach Gl. (3) (eine Änderung von T erzeugt eine gleichsinnige Änderung von J)

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta J}{J} - \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta T}{T}.$$

Es ergibt sich also hier, daß der Fehler bei hohen Drucken etwa 10 % beträgt und bei niedrigen Drucken sogar bis auf etwa 2 % heruntergehen kann. Das Defizit bei den schnelleren Elektronen bewirkt in der Konzentration auch keinen größeren Fehler; denn, wenn etwa 10^9 Elektronen fehlen, so sind dies gegenüber einer errechneten Gesamtzahl von $5 \cdot 10^{10}$ nur 2 %, deren Abwesenheit bei hohen negativen Sondenspannungen sich jedoch in der Gestalt der Charakteristiken wegen des logarithmischen Maßstabes deutlich bemerkbar macht. Ähnliche Betrachtungen würden auch für die positiven Ionen gelten, wenn diese eine wohldefinierte Temperatur besäßen. Hierauf wird, wie schon oben erwähnt, später im Zusammenhang mit anderen Fragen eingegangen.

F. Diskussion der Ergebnisse

Die wichtigsten, aus den Kurven ablesbaren Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle

Θ	p	\bar{V}	V_K	V_D	V_A	\mathcal{E}	J	n_-	n_+
55	$1,9 \cdot 10^{-2}$	1,1	9,0	1,0	2,3	0,17	1,2	$5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^{12}$
13,5	$7,3 \cdot 10^{-4}$	2,3	9,8	6,1	3,5	0,063	0,22	$6 \cdot 10^{10}$	$5 \cdot 10^{11}$
- 16	$4,0 \cdot 10^{-5}$	4,8	11,6	9,4	0,5?	0,046	0,18	$4 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{11}$

Hierin bedeuten:

Θ : Die Temperatur des Kathodenquecksilbers in ° C.

p : Der Θ entsprechende Dampfdruck des Quecksilbers in mm Hg.

\bar{V} : Die mittlere Elektronentemperatur in der positiven Säule in Volt.

V_K : Der Kathodenfall in Volt.

V_D : Der Dunkelraumfall in Volt.

V_A : Der Anodenfall in Volt.

- \mathcal{E} : Die mittlere axiale Feldstärke in der positiven Säule in Volt/cm.
 J : Die ungerichtete Elektronenstromdichte in der Mitte der positiven Säule in Amp./cm².
 n_- : Die Elektronenkonzentration in der Mitte der positiven Säule.
 n_+ : Die Ionenkonzentration in der Mitte der positiven Säule.

1. Kathodenfall

Die Kurven zeigen, daß der Verlauf der für eine Gasentladung wesentlichen Bestimmungsstücke entscheidend von der Temperatur bzw. dem Dampfdruck beeinflußt wird. Messungen der Temperatur des Kathodenflecks mit Pyrometern⁴⁾ und spektrale Untersuchungen der Lichtemission¹⁴⁾ des Kathodenflecks zeigen, daß die thermische Theorie der Elektronenemission des Kathodenflecks beim Quecksilberbogen nicht angewendet werden kann. Um die hieraus resultierenden Schwierigkeiten zu beheben, hat Langmuir die Vorstellung von einer Feldemission eingeführt.¹⁵⁾ Die Ionen bilden vor dem Fleck eine Raumladungsschicht und bei genügend kleinen Abständen könnte die hierdurch hervorgerufene Feldstärke so hoch ($> 10^6$ Volt/cm) sein, daß ein Herausreißen von Elektronen aus der Oberfläche eintritt. Eine rohe Abschätzung der zu erwartenden Schichtdicke ermöglicht das $V^{2/3}$ -Gesetz der durch Raumladungen behinderten Elektronenemission. Unter Einsetzung der in der Nähe der Kathode beobachteten Werte für den Kathodenfall und für die Stromdichte haben so Lamar und Compton Raumladungsschichtdicken $< 10^{-4}$ cm bestimmt.^{16)*)}

Wären die Vorgänge in der Nähe des Kathodenflecks rein elektrischer Natur, also nur durch das Feld bedingt, so wäre der Temperatureinfluß vollkommen unverständlich. Aus der positiven Raumladungsschicht fallen Ionen in den Kathodenfleck hinein und geben ihm durch das Bombardement eine über seine Umgebung erhöhte Temperatur; daß diese aber für eine thermische Emission bei weitem nicht ausreicht, ist schon oben erwähnt worden. Dagegen wird diese höhere Temperatur Anlaß dazu geben, daß gegenüber anderen Gebieten der Entladung in allernächster Nähe des Kathodenflecks ein Gebiet

*) Mackeown hat außer der Elektronenraumladung auch die der Ionen berücksichtigt und gelangt zu Feldstärken und Raumladungsschichtdicken, die in der gleichen Größenordnung liegen.¹⁷⁾

sehr hoher Dampfdichte bzw. ein hoher Dampfdichtegradient herrscht. Die verdampften Quecksilberatome diffundieren dem Dampfdichtegradienten folgend aus dieser Dampf Wolke hinaus in die Entladung hinein und werden schließlich nach mannigfachen Schicksalen am Kathodenquecksilber wieder kondensiert. Dieser Dampfdichtegradient wird durch die Kühlung beeinflusst und wirkt dadurch in entscheidender Weise auf die Vorgänge an der Kathode ein.

Mit zunehmender Temperatur (geringere Kühlung) wird der Gradient kleiner, so daß dann das Gebiet höherer Dampfdichte weiter in das Entladungsgefäß hineinreicht und allmählich in das Gebiet gleichmäßiger Dichte der positiven Säule übergeht. Die aus dem Kathodenfleck austretenden Elektronen finden also gute Bedingungen für eine Ionisation vor und werden zum größten Teil hierfür verbraucht. Wegen der hohen Ionisationsausbeute genügt also hier für die Erzeugung der notwendigen Ionen ein kleinerer Kathodenfall, der sogar geringer als die Ionisierungsspannung ist (vorausgesetzt, daß man die Kurven des Raumpotentials bis auf den Abstand Null geradlinig extrapolieren darf) und daher auf stufenweise Ionisation hindeutet.¹⁸⁾ Mit zunehmender Kühlung wird das Gebiet höherer Dampfdichte auf kleinere Entfernungen von der Kathode beschränkt. Der Dichtegradient wird größer, das Gebiet, in dem eine für die Ionisation günstige Dichte herrscht, also kleiner. Die Ionisationsausbeute wird geringer und dies hat zur Folge, daß mehr Elektronen mit höherer Energie benötigt werden, um die aus der Raumladungsschicht im Kathodenfleck verschwindenden Ionen nachzuliefern, damit das Feld erhalten bleibt. Es steigt also der Kathodenfall und die Elektronenkonzentration in allernächster Nähe des Kathodenflecks.^{*)}

2. Dunkelraum^{**)}

Ein größerer Bruchteil der emittierten Elektronen wird aber jetzt ohne einen Energieverlust durch das Gebiet höherer Gasdichte hindurchgelangen können und daher für eine Ioni-

^{*)} Lamar und Compton haben in einer von der hier benutzten, hinsichtlich der Form der Kathode wesentlich verschiedenen Versuchsanordnung mit einer ebenen Sonde den Potentialverlauf in der Nähe des Kathodenflecks untersucht.¹⁹⁾ Sie finden einen Kathodenfall von 10 Volt. Da sie keinerlei Angaben über den Dampfdruck machen, lassen sich jedoch ihre Messungen mit den hier mitgeteilten im einzelnen nicht vergleichen.

^{**) Unter „Dunkelraum“ ist im folgenden immer der Faradaysche Dunkelraum zu verstehen.}

sation außerhalb des eigentlichen Kathodenfallgebiets zur Verfügung stehen. Mit zunehmenden Abstand von der Kathode werden nun die mittleren freien Weglängen der Elektronen größer, so daß also pro Volumeneinheit weniger positive Ionen gebildet werden. Die Ionenkonzentration sinkt ab und damit die positive Raumladung. Die vergrößerte freie Weglänge der Elektronen bewirkt gleichzeitig, daß sich die Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen erhöht; dadurch, zusammen mit der geringeren Erzeugung von Sekundärelektronen, verringert sich die Elektronenkonzentration, also die negative Raumladung. Der Gasdichtegradient vor der Kathode hat somit einen Raumladungsdichtegradienten zur Folge. Dieser gibt nun Anlaß zu einer Diffusion der Ladungsträger beiderlei Vorzeichens in Richtung des Dichtegefälles. Infolge der unterschiedlichen Beweglichkeiten ist die Diffusionsgeschwindigkeit der Elektronen größer als die der Ionen. Es wird sich daher in einiger Entfernung von der Kathode ein Überschuß von negativer Raumladung ausbilden. In den Kurven der Trägerkonzentrationen findet sich dies, wenn man von den absoluten Werten absieht, als stärkerer Abfall der Ionendichte gegenüber der der Elektronen angedeutet. Diese negative Raumladung bewirkt, daß sich zwischen ihr und dem Kathodenfallgebiet ein Gegenfeld ausbildet. Dieses Gegenfeld muß nach dem oben Gesagten mit zunehmendem Dampfdichtegradienten, also stärkerer Kühlung, größer werden. In den mitgeteilten Kurven zeigt sich dies als Annäherung des Potentialminimums im Dunkelraum an die Kathode, wobei gleichzeitig die absolute Größe der Potentialdifferenz kaum wesentlich geändert erscheint. Die Abdiffusion der Ionen wird durch dieses Gegenfeld erleichtert, die der Elektronen dagegen behindert; das Gegenfeld wirkt hierdurch seiner Ausbildung selbst entgegen, da es die negative Raumladung durch Herbeischaffung von Ionen zu kompensieren sucht. Bei höheren Temperaturen des Kathodenquecksilbers wird dies mit Unterstützung durch den kleinen Dampfdichtegradienten auch tatsächlich erreicht, wie Fig. 6a zeigt; es kann hier nur ein feldfreier Raum entstehen. In den anderen Fällen gelingt es den positiven Ionen wegen ihrer kleinen Beweglichkeit nicht, die negative Raumladung aufzuheben, und das Gegenfeld muß in Erscheinung treten.*)

*) In der schon oben erwähnten Arbeit haben Lamar und Compton keine Aussagen darüber gemacht, ob ihnen bei ihren Untersuchungen ein Gegenfeld begegnet ist. Aus der von den Verff. gegebenen Tabelle (Seite 1075) kann man aber annehmen, daß ein solches vielleicht doch vorhanden war. Sie finden nämlich bei 11 Amp. Bogen-

Die
die
die
Stro
schn

soll,
wän
neue
Säul
Ene
für
ange
nah
Die
aus
der
nur
kon
neh
Säu
wie
And
feld
Trä
im
wie
zu
hin
Eff
Ent
des
ein
Erl

lau

stro
1,7
Ap
das
ihn

Die Behinderung der Abdiffusion der Elektronen läßt auch die ungerichtete Stromdichte abnehmen und zwar auf Werte, die ganz in der Nähe dessen liegen, der dem gerichteten Strom entsprechen würde ($0,089 \text{ Amp./cm}^2 = 10 \text{ Amp./Querschnitt des Rohres}$).

3. Positive Säule

Wenn die Entladung auf größeren Längen stabil brennen soll, so muß, um die durch Rekombination an den Gefäßwänden der Entladung entzogenen Träger wieder nachzuliefern, neue Trägerbildung einsetzen. Kurz vor Beginn der positiven Säule gewinnen die Elektronen im Dunkelraumfall genügend Energie für eine erneute Ionisation. Dieselben Gründe, die für eine Erhöhung des Kathodenfalls mit zunehmender Kühlung angeführt sind, gelten hier in verstärktem Maße für die Zunahme des Dunkelraumfalls mit abnehmendem Dampfdruck. Die durch die geringe Dichte bedingte niedrige Ionisationsausbeute wird zu einem gewissen Teil durch Vergrößerung der Elektronengeschwindigkeit wieder ausgeglichen. Aber auch nur zu einem gewissen Teil, denn die mittleren Trägerkonzentrationen in der positiven Säule nehmen ab mit zunehmender Kühlung. Dicht hinter dem Kopf der positiven Säule zeigen sich in kleinerem Ausmaße ähnliche Erscheinungen wie die oben zu Beginn des Dunkelraumes beschrieben: Andeutungen eines Trägerkonzentrationsgradienten, eines Bremsfeldes usw. (vgl. die Figg. 7 und 8). Da der Mechanismus der Trägerbildung zu Anfang der positiven Säule ganz analog dem im Kathodenfall ist, so gelten hier dieselben Betrachtungen wie dort. Die Realität der Meßpunkte scheint außer Zweifel zu stehen, dennoch wurde zwischen ihnen eine glatte Kurve hindurchgelegt, da in der positiven Säule des Bogens diese Effekte wohl nur von untergeordneter Bedeutung sind. In Entladungen mit geschichteter Säule ist ein derartiger Verlauf des Raumpotentials und der anderen Größen innerhalb der einzelnen Schichten schon beobachtet worden und hat zu einer Erklärung dieses Entladungsphänomens geführt.¹⁹⁾

4. Trägerkonzentrationen

Sieht man von diesen Abweichungen ab, so ist der Verlauf der Trägerkonzentrationen in der positiven Säule gleich-

strom für das Raumpotential in 0,39 cm Abstand 10,2 Volt und in 1,71 cm Abstand 8,9 Volt. Da die von Lamar und Compton benutzte Apparatur Sondenmessungen in größerer Entfernung nicht zuließ und das Interesse der Verff. nur auf den Kathodenfall gerichtet war, so ist ihnen diese Tatsache wohl entgangen.

mäßig. Eins fällt jedoch auf: Die Ionenkonzentration ist ein Vielfaches der Elektronenkonzentration. Dies steht im krassen Gegensatz zu der bisher immer gemachten Annahme, daß die positive Säule nahezu raumladungsfrei ist. Will man diese Quasineutralität aufrechterhalten, so zwingt dies dazu, die Sondenmethode als mit prinzipiellen Fehlern behaftet anzusehen, die den Ionenstrom zu groß bzw. den Elektronenstrom zu klein erscheinen lassen.

Hohe Ionentemperatur. Eine Möglichkeit wäre die, den positiven Ionen eine sehr hohe Temperatur zuzuschreiben, da dann bei gleicher Ionenstromdichte die hieraus errechnete Ionenkonzentration kleiner wird. Man käme so zu „Iontemperaturen“, die bei den einzelnen Dampfdrücken 140 000 bzw. 380 000 bzw. 310 000° K betragen würden, entsprechend Voltgeschwindigkeiten von 18 bzw. 49 bzw. 40 Volt. Tanberg hat aus Messungen des auf die Kathode eines Bogens ausgeübten Druckes auf Temperaturen von 500 000° K oder 70 Volt geschlossen.²⁰⁾ Diese Messungen wurden von anderen wiederholt und führten zu denselben Ergebnissen; trotzdem muß man der Interpretation der beobachteten hohen Drucke durch hohe Temperaturen der neutralen Gasatome oder der positiven Ionen sehr skeptisch gegenüberstehen, ehe man sie als Stütze dieser Erklärung ansieht.

Stoßionisation in der Raumladungsschicht. Eine Erhöhung des Ionenstromes könnte ferner dadurch zustande kommen, daß bei höheren negativen Sondenspannungen in der Raumladungsschicht um die Sonde Stoßionisation einsetzt. Dem steht jedoch entgegen, daß die mittlere freie Weglänge groß gegen die Dicke der Raumladungsschicht ist. Die Wahrscheinlichkeit innerhalb der Schicht stattfindender Stöße ist klein. Außerdem müssen die Elektronen gegen die Sonde anlaufen, so daß nur wenige von ihnen eine zur Ionisation ausreichende Energie besitzen, während die positiven Ionen für Stoßprozesse wegen der dabei erzielten geringen Ausbeute keine Rolle spielen. Morse und Uytterhoeven haben u. a. auch die Möglichkeit einer Ionisation der in der Schicht vorhandenen metastabilen Atome diskutiert und finden, daß dies bei Sondenmessungen in Edelgasen zu beachten ist, jedoch in Quecksilberdampf nur von untergeordneter Bedeutung sein kann.²¹⁾ Eine zusätzliche Trägerbildung in der Raumladungsschicht kann daher sicher nur zu einem geringen Teil für eine Vergrößerung des Ionenstroms verantwortlich gemacht werden.

Auslösung von Sekundärelektronen aus der Sonde. Ein zu großer Ionenstrom könnte auch vorgetäuscht sein durch aus

der S
metas
weger
von
nicht
daß
des
festzu
sogar
des g
träge
der
nicht

heizt
Ione
Dem
Sond
v. Is
ström
Sond
strom

strom
der
hab
An
mes
Spa
koef

La
Mel
Ref
für

die
dür
gel
stro
011

der Sondenoberfläche durch Photoeffekt, positive Ionen oder metastabile Atome ausgelöste Elektronen. Das letzte kommt wegen zu kleiner Ausbeute nicht in Frage. Auch die Bildung von Sekundärelektronen durch das Ionenbombardement kann nicht von wesentlicher Bedeutung sein. Langmuir wies nach, daß bis — 1300 Volt Sondenspannung keinerlei Abweichung des gemessenen Stromes von den vorausgerechneten Werten festzustellen war.^{*)} Dällenbach und Mitarbeiter zeigten, daß sogar bei Sondenspannungen von — 3000 Volt weniger als 1% des gemessenen Ionenstromes von sekundär gebildeten Ladungsträgern getragen wird.²²⁾ Ebenso kann der Photoeffekt wegen der äußerst geringen Ausbeute die gemessenen Ionenströme nicht um ein Vielfaches größer vortäuschen.^{**)***)}

Schließlich hat Oliphant mit Sonden, die zusätzlich geheizt werden konnten, eine Bestimmung des im gemessenen Ionenstrom enthaltenen reinen Ionenanteils vorgenommen.²³⁾ Demnach beträgt dieser im Quecksilberbogen bis — 600 Volt Sondenspannung etwa 80%. Ebenso hatte schon früher v. Issendorff anlässlich einer Untersuchung über die Wandströme im Quecksilberdampfgleichrichter mit fremdgeheizten Sonden bis — 100 Volt nur 10% Sekundärbestandteile im Ionenstrom festgestellt.²⁰⁾

Elektronenreflexion. Eine Verringerung des Elektronenstromes könnte durch teilweise Reflexion von Elektronen an der Sonde hervorgerufen sein. In der oben zitierten Arbeit haben Lamar und Compton Reflexionskoeffizienten bestimmt. An Zylindersonden läßt sich der Reflexionskoeffizient nicht messen, da nur bei ebenen Sonden der Strom für positive Spannungen einen Sättigungswert annimmt. Als Reflexionskoeffizienten bezeichnet man dann den Ausdruck:

$$\left(1 - \frac{\text{Strom im Raumpotential}}{\text{Sättigungsstrom}}\right).$$

Lamar und Compton finden so Werte von etwa 0,4. Ihre Meßpunkte streuen sehr stark und es ist fraglich, ob die Reflexion so hohe Werte (0,8—0,9) annehmen kann, wie sie für die Erklärung benötigt werden.

^{*)} Vgl. ^{*)}, S. 545.

^{**) Vgl. hierzu eine Bemerkung von Dällenbach und Jahn über die Wandströme in Quecksilbergroßgleichrichtern.²³⁾}

^{***) Die für den Quecksilberbogen als unwesentlich erkannten Effekte dürfen bei Sondenmessungen in Edelgasen keinesfalls unberücksichtigt gelassen werden, da sie hier sehr starke Verfälschungen des Ionenstromes hervorrufen; vgl. hierzu besonders die Untersuchungen von Oliphant, Uyterhoeven und anderen.²⁴⁾}

Negative Ionen. Zusammenfassend ist also zu sagen, daß die Gesamtheit dieser Prozesse die Ionenkonzentration nicht um einen Faktor 5—8 zu groß erscheinen lassen kann. Man wäre daher geneigt, an die Existenz negativer Ionen zu denken, die die positive Raumladung der Ionen kompensieren. Diese negativen Ionen tragen infolge ihrer großen Masse zum Sondenstrom kaum etwas bei und werden daher bei einer Bestimmung der Konzentration der negativen Ladungsträger aus der ungerichteten Stromdichte übergangen, so daß man mit dieser Methode nur die Konzentration freier Elektronen ermitteln kann. Schon Langmuir hat einen solchen Überschuß an positiven Ionen festgestellt und diesen Befund durch das Vorhandensein negativer Ionen erklärt, ohne überhaupt auf die sich daraus ergebenden Fragestellungen einzugehen.*) Er findet in einem Rohr von 3,2 cm Durchmesser bei 8 Amp. Bogenstrom und 16°C etwa 10^{12} negative Ionen pro Kubikzentimeter. Aus den hier mitgeteilten Untersuchungen kann auf Konzentrationen negativer Ionen von etwa $2,5 \cdot 10^{12}$ bzw. $4,4 \cdot 10^{11}$ bzw. $1,1 \cdot 10^{11}$ pro Kubikzentimeter geschlossen werden (vgl. dazu die Tabelle). Die Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Langmuir angegebenen. Bemerkenswert sind aber die hohen Beträge. Solange über die Kinetik negativer Ionen und über ihre atomtheoretische Eigenschaften noch nicht genügend Tatsachen bekannt sind, muß die Frage nach der Existenzmöglichkeit so hoher Konzentrationen in Gasentladungen unbeantwortet gelassen werden.**) Eine andere wichtige Frage ist die, wo die negativen Ionen in der Entladung entstehen können. Mit Sicherheit läßt sich sagen, daß für ihre Bildung günstige Faktoren sind: hohe Gasdichte, hohe Elektronenkonzentration und kleine Relativgeschwindigkeit von Elektronen und neutralen Gasatomen bzw. eine mittlere Elektronenenergie, die nicht viel größer ist als die Energie der metastabilen Zustände, da nach Franck und Grottrian die Bildung negativer Ionen durch Anlagerung eines Elektrons an ein metastabiles Atom erfolgen soll.**) Alle diese Voraussetzungen sind erfüllt im Dunkelraum: hohe Dampfdichte, die allerdings zur positiven Säule mehr oder weniger schnell abnimmt, hohe Elektronenkonzentration zu Beginn des Dunkelraumes und niedrige Elektronentemperatur

*) Vgl. ⁵⁾ S. 770. Über negative Ionen in Hg-Glimmentladungen vgl. ¹⁹⁾.

**) Als Anhalt hierfür könnte eine Arbeit von Nielsen dienen, der beim Durchgang sehr langsamer Elektronen durch Quecksilberdampf die Bildung negativer Ionen beobachtet hat, und zwar etwa 10^{-6} Amp. bei 10^{-7} Amp. Gesamtstrom. ²⁰⁾

bzw. Elektronen, deren Energie infolge der Abbremsung durch das Gegenfeld nur noch zur Anregung der metastabilen Zustände ausreicht und die dann wegen des elektronegativen Charakters der metastabilen Atome sich an diese anlagern. Aus den Messungen bei 55°C läßt sich schließen, daß diese negativen Quecksilberionen ziemlich stabile Gebilde sein müssen, da sie auf ihrem Wege zur Anode wegen der kleinen freien Weglängen sehr viele Zusammenstöße erleiden. Bei den niedrigeren Drucken werden die freien Weglängen vergleichbar oder sogar größer als die Gefäßdimensionen, so daß hier die im Dunkelraum gebildeten Ionen in weiter entfernt liegende Entladungsgebiete ohne einen Zusammenstoß gelangen können.

Für die Bildung der negativen Ionen zwischen dem Gebiet des Kathodenfalls und dem Potentialminimum spricht auch die folgende Tatsache. Wenn man die Ionenkonzentration um einen in der ganzen Entladung konstanten Faktor zu groß bzw. die Elektronenkonzentration zu klein ansieht, so muß man, um die Quasineutralität zu erzwingen, noch die Annahme machen, daß die Ionentemperatur proportional der Elektronentemperatur ist. Rechnet man nämlich mit in der ganzen Entladung konstanter Ionentemperatur und multipliziert man die Ionenkonzentration mit einer Konstanten, so daß sie in der positiven Säule gleich der Elektronenkonzentration wird, so erhält man im Dunkelraum bis an den Kathodenfleck heran einen Überschuß an negativer Raumladung; und umgekehrt, setzt man die Elektronen- und Ionenkonzentration dicht hinter dem Kathodenfleck als gleich groß an, so führt dies zu einer positiven Raumladung in der positiven Säule, die Zehnerpotenzen größer ist als die, die sich nach der Poissonschen Gleichung errechnet. Bei Proportionalität von Ionen- und Elektronentemperatur fällt dies fort. Das gilt sogar noch bei 55°C , wo, wie ein Blick auf Fig. 6 b zeigt, nur noch eine geringe Änderung der Elektronentemperatur mit dem Orte zu bemerken ist. Aus diesem Grunde wurde die Ionentemperatur gleich der Hälfte*) der Elektronentemperatur angenommen. Nimmt man einen kleineren Proportionalitätsfaktor, so wird die Ionenkonzentration noch größer. Setzt man die Ionentemperatur gleich der mit Thermoelementen gemessenen Gastemperatur von etwa 400°K **)**, so wird die Ionenkonzentration in der positiven Säule größer

*) In Anlehnung an Langmuir vgl. 9).

**) Gegen solche Messungen sind die verschiedensten Einwände erhoben worden, die aber den Fragenkomplex der Temperaturmessung in Gasentladungen durch Thermoelemente keiner wesentlichen Klärung entgegengeführt haben.

um den Faktor 3 bzw. 5 bzw. 7. Dies scheint jedoch abwegig zu sein, da die positiven Ionen aus dem Felde Energie aufnehmen. Eine Verkopplung von Elektronen- und Iontemperatur wird sicher vorhanden sein, so daß die Annahme einer Proportionalität zwischen beiden zum mindesten nicht widersinnig ist.

Man kann also durch diese Annahme mit einem Faktor die Raumladungsfreiheit in der positiven Säule und dicht hinter dem Kathodenfleck erreichen. Es bleibt dann lediglich zwischen diesem und dem Potentialminimum eine restliche starke positive Raumladung übrig. Dies deutet darauf hin, daß hier im Gegenfelde das Erzeugungsgebiet der negativen Ionen zu suchen ist. Wegen der großen Trägheit der negativen Ionen ist es leicht möglich, daß die Erscheinungen zu Beginn des Dunkelraumes weniger durch die oben beschriebenen Diffusionsvorgänge der Elektronen, als durch das Vorhandensein der negativen Ionen beherrscht werden.

5. Radialer Potentialverlauf

Zur Frage der Quasineutralität ist zu bemerken, daß der radiale Potentialverlauf und die hohe negative Aufladung der Wände darauf hinweisen, daß die positive Säule sicher nicht ganz raumladungsfrei sein kann.*) In derselben Ebene haben Punkte, die außerhalb der Achse liegen, gegenüber dieser ein negativeres Potential. In einem für die Vorversuche benutzten Entladungsrohr von gleichem Querschnitt, der nur dicht über der Kathode durch eine Kühlschlange verengert war, wurden Messungen des radialen Potentialverlaufs angestellt. Die Gestalt der hieraus ermittelten Äquipotentiallinien zeigt Fig. 9. Das Raumpotential in einem Punkte der Achse in der Mitte der positiven Säule sei gleich Null gesetzt. Dann beträgt es ohne Kühlung in derselben Ebene 30 mm von der Achse $-1,2$ Volt, 57 mm von der Achse (3 mm von der Wand) $-2,5$ Volt; mit Wasserkühlung sind die betreffenden Werte $-0,5$ und $-2,1$ Volt. Tonks und Langmuir haben unter gewissen Annahmen über die Erzeugung von Ladungsträgern im Volumen den radialen Potentialverlauf nach der Poissonschen Gleichung zu berechnen versucht.²⁹⁾**) Die mit Kühlung gefundenen Werte stimmen mit den theoretischen gut überein. Zum Vergleich hat man $\epsilon V/kT$ zu bilden. Das liefert experimentell $-0,21$ und $-0,88$ und theoretisch $-0,16$ und $-0,82$.

*) Nach der Poissonschen Gleichung würden die Raumladungen etwa 10^5 positive Ionen pro Kubikzentimeter betragen.

**) Eine experimentelle Nachprüfung der Plasmatheorie ist schon von Killian angestellt worden.³⁰⁾

Die V
Einkl
- 0,4
zwar
aber
schei
Kühl
der E
dem
norm
Boge
ausse
von
nicht
nahm
grad
ratur
im V
Wan
diese
dich
55 °
13,5
- 1
posit
Erhö
vers
für
ten
auß
Säu
Gan
Wa
ger

Wa
Ent
Län
seh
Län
una
95-

Die Werte ohne Kühlung sind mit den errechneten nicht im Einklang: experimentell $-1,64$ und $-3,28$ gegen theoretisch $-0,40$ und $-2,0$. Sie liegen zwar in gleicher Richtung, sind aber zu groß. Das liegt wahrscheinlich daran, daß ohne Kühlung die Erscheinungsform der Entladung schon merklich in dem Übergangsgebiet zwischen normalem und eingeschnürtem Bogen lag und daher die Voraussetzungen der Plasmatheorie von Tonks und Langmuir nicht mehr erfüllt sind. Die Zunahme des radialen Potentialgradienten mit höherer Temperatur des Kathodenquecksilbers im Verein mit den größeren Wandverlusten (ein Maß für diese sind die Ionenstromdichten; diese betragen bei 55°C etwa 9 mA/cm^2 , bei $13,5^{\circ}\text{C}$ etwa 2 mA/cm^2 und bei -16°C etwa 1 mA/cm^2 in der positiven Säule) macht auch die Erhöhung des axialen Feldes verständlich. Dies hat einmal für den Transport des gerichteten Stromes zu sorgen, und außerdem muß es die positive Säule als in sich abgeschlossenes Ganzes befähigen, die an der Wand verlorengegangenen Träger aus sich selbst nachzuliefern.

6. Wandladungen

Für den großen Einfluß der Wandladungen auf den ganzen Entladungsmechanismus ist die Länge des Dunkelraumes ein sehr anschaulicher Beleg. Diese Länge bleibt nämlich nahezu unabhängig vom Dampfdruck und von der Stromstärke etwa $95\text{--}100\text{ mm}$ (vgl. hierzu die Kurven) und ist von gleicher

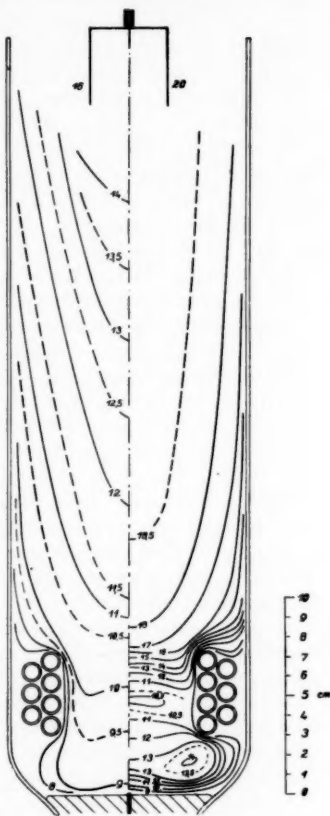


Fig. 9. Äquipotentiallinien.
Links: 55°C , $V_B = 16\text{ Volt}$.
Rechts: $13,5^{\circ}\text{C}$, $V_B = 20\text{ Volt}$.
Anode: Hohlzylinder aus V-2-A-Stahl.
— $10,5\text{ —} = +10,5\text{ Volt}$
gegen Kathode

Größenordnung wie der Durchmesser des Rohres. Dasselbe zeigt sich bei Ausmessung der Dunkelraumlänge in engeren Röhren; sie beträgt in Röhren von 60, 30 und 15 mm Durchmesser etwa 60, 35 und 25 mm. Besonders bei engen Röhren werden also die Vorgänge im Dunkelraum nicht allein durch die Raumladungs- und Diffusionseffekte, sondern auch durch die vorhandenen Wandladungen beherrscht werden. Erst bei extrem weiten Röhren, die die hier benutzten an Größe des Durchmessers erheblich übertreffen, wird man hoffen können, daß der Einfluß der Wandladungen vernachlässigbar klein wird.

7. Anodenfall

Die Erscheinungen in der Nähe der Anode zeigen scheinbar keinen systematischen Verlauf wie die in den übrigen Entladungsteilen; sie sind wohl auch nicht von so wesentlicher Bedeutung. Die Messungen streuen hier etwas stärker, doch läßt sich eins mit Sicherheit feststellen: bei 55°C und $13,5^{\circ}\text{C}$ zeigt sich kein negativer Anodenfall; sieht man von den Messungen bei -16°C ab, so läßt sich sagen, daß der Anodenfall mit abnehmendem Dampfdruck zunimmt. Bei -16°C war die positive Säule noch nicht ganz ausgebildet (vgl. dazu die Messungen mit verschobener Anode), so daß hier die Aussagen vorsichtiger sein müssen. Langmuir hatte negative Anodenfälle gefunden*) und eine Erklärung hierfür aus der Tatsache hergeleitet, daß die ungerichtete Elektronenstromdichte ein Mehrfaches des gerichteten Stromes ist und daher dieser Überschuß durch ein Gegenfeld abgebremst werden muß.**) Wenn die Langmuirsche Vorstellung richtig wäre, so hätten bei der hier benutzten Versuchsanordnung, wo die Anode fast den ganzen Querschnitt des Rohres ausfüllt, hohe negative Anodenfälle auftreten müssen. Sie wurden nicht beobachtet, weil die ungerichtete Stromdichte, die zu Beginn der positiven Säule größer als die gerichtete ist, durchaus stetig zur Anode hin abnimmt.

8. Messungen mit verschiebbarer Anode

Die entwickelten Vorstellungen über den Aufbau der einzelnen Entladungsgebiete und die gemessene Potentialverteilung legen die Vermutung nahe, daß eine Beobachtung der Bogenspannung

*) Vgl. ⁹⁾, S. 767.

**) Die Zulässigkeit dieser Erklärung wird von v. Issendorff bestritten, da die Anode nicht als Sonde betrachtet werden darf, sondern durch die starke Stromentnahme die Entladung in ihrer nächsten Umgebung stört [vgl. ¹⁰⁾].

bei verschiedenen Bogenlängen ein gewisses Abbild des mit Sonden festgestellten Raumpotentialverlaufes liefert. Die bei solchen Versuchen erhaltenen Werte der Bogenspannung sind in den Kurven des Raumpotentialverlaufes als \square eingetragen. Die Messungen zeigen, daß man, sobald die Länge der positiven Säule einen Mindestwert überschreitet, der mit wachsender freier Weglänge zunimmt, mit einer verschiebbaren Anode den axialen Potentialgradienten messen kann (Figg. 6 und 7). Eine Verschiebung der Anode bewirkt also dann keinen tieferen Eingriff in das innere Gefüge der positiven Säule, sondern verkürzt nur ihre Länge um das betreffende Stück. Parallel damit geht eine Erniedrigung der Bogenspannung um den Betrag: Feldstärke \times Länge der Verschiebung. Wird die für die vollkommene Ausbildung der positiven Säule notwendige Mindestlänge unterschritten, so ändert sich ihre Struktur. Wie die Meßpunkte in Fig. 8 zeigen, lag dieser Fall bei sehr starker Kühlung bereits vor; die Länge der positiven Säule erreichte hier bei der größten Bogenlänge, die die Apparatur zuließ, nicht mehr den Mindestwert. Diese Strukturänderung äußert sich darin, daß die Bogenspannung stärker abfällt, als dem axialen Felde entspricht; sie geht dann durch ein Minimum, in dem sie geringer sein kann als das an der gleichen Stelle in der normalen Säule gemessene Raumpotential. In diesem Gebiete wäre die Möglichkeit eines Gegenfeldes vor der Anode bzw. eines negativen Anodenfalles gegeben. Bei weiterer Annäherung der Anode an die Kathode steigt die Bogenspannung wieder stark an zu den Werten, die das Raumpotential im Kopf der positiven Säule besitzt. Die Entladung selbst ist hier sehr wenig stabil; die positive Säule besteht nur noch aus einer Aureole, die nicht die ganze Fläche der Anode bedeckt, sondern unregelmäßig an den verschiedensten Gebieten ansetzt. Bei noch größer Verringerung des Abstandes Anode-Kathode hört auch diese Leuchterscheinung auf und es bleibt das den Dunkelraum erfüllende, mit zunehmender Kühlung sehr schwach werdende, negative Glimmen übrig; gleichzeitig fällt dabei die Bogenspannung, in Übereinstimmung mit dem Potentialverlauf um so stärker, je geringer der Dampfdruck ist, und nimmt Werte an, die unterhalb der Ionisierungsspannung liegen. Solche extrem kurzen Bogenentladungen ohne positive Säule sind schon von Schüller untersucht worden.³²⁾ Seine Beobachtungen über die Bogenspannung, über die Gestalt des negativen Glimmens usw. befinden sich in vollkommener Übereinstimmung mit den hier gemachten. Der starke Spannungsanstieg bei der Bildung der positiven Säule ist auch von Kawa aus Messungen des Wärme-

umsatzes an einer als Kalorimeter ausgebildeten verschiebbaren Anode erschlossen worden.³³⁾

Für den Verlauf der Bogenspannung bei verschiedener Länge der Entladung lassen sich zwanglos dieselben Erklärungen anführen, die oben für die anderen Erscheinungen gegeben wurden. Man kann also auch mit einer verschiebbaren Anode einige Einblicke in die Entladung gewinnen, zum mindesten, was das Feld in der positiven Säule und den Dunkelraumfall betrifft. Der Kathodenfall läßt sich auf diese Weise sicher nicht mehr bestimmen, da die starke Annäherung der Anode an die Kathode den Dampfdichtegradienten beeinflusst und außerdem ganz andere Raumladungs- und Flächenladungsverteilungen schafft, als in einer normalen Entladung vorhanden sind.

G. Zusammenfassung

Es wurden mit der Langmuirschen Sondenmethode in einem Quecksilberbogen bei verschiedenen Dampfdrücken Messungen des Potentialverlaufes, der Elektronentemperatur, der Trägerkonzentrationen und der Trägerstromdichten angestellt. Der Kathodenfall und der Dunkelraumfall nehmen zu mit abnehmendem Dampfdruck und im Dunkelraum bildet sich ein Gegenfeld aus. Die Messungen in der Nähe der Kathode sind nicht im Widerspruch zu der Langmuirschen Feldtheorie des Kathodenfleckes. Für die Erklärung der Erscheinungen im Dunkelraum werden Betrachtungen der Diffusionsvorgänge herangezogen. Mit geringerem Dampfdruck werden das axiale und radiale Feld in der positiven Säule ebenso die Trägerstromdichten und Trägerkonzentrationen kleiner. Bei den letzteren sind die Ionendichten ein Vielfaches der der Elektronen. Es werden die verschiedenen Erklärungsmöglichkeiten hierfür diskutiert und gezeigt, daß die Existenz negativer Ionen für die Entladung eine wesentlichere Rolle spielt, als bisher angenommen wurde. Das gleiche gilt für die negativen Aufladungen der Wände. Als Beleg hierfür wird die unveränderte Länge des Dunkelraumes bei verschiedenen Dampfdrücken angeführt. Negative Anodenfälle werden bei vollkommen ausgebildeten positiven Säulen nicht beobachtet. Messungen der Bogenspannung bei verschiedenen Bogenlängen ergeben einen Befund, der nicht im Widerspruch mit dem mitgeteilten Potentialverlauf ist, sondern durch den entwickelten Entladungsmechanismus zwanglos erklärt werden kann. Diese Messungen zeigen, daß man mit verschiebbaren Anoden unter gewissen Einschränkungen ähnlich wie mit Sonden die Feldstärke in einer vollkommen ausgebildeten positiven Säule messen kann.

Arbei-
danke
gang
Unter
Hrn.
riums

538, 6

28. S.

Rev.

S. 10

1930
W. U.
u. M.
F. M.

Für die Anregung und fördernde Ratschläge zu dieser Arbeit habe ich besonders Hrn. Dr. Lübcke zu danken. Ferner danke ich Hrn. Prof. Dr. Wehnelt für sein Interesse am Fortgang dieser Arbeit. Für die Bereitstellung von Mitteln für diese Untersuchung bin ich dem Siemens-Konzern und zwar besonders Hrn. Prof. Dr. Gerdien, dem Leiter des Forschungslaboratoriums, wo diese Arbeit ausgeführt wurde, zu Dank verpflichtet.

H. Literaturverzeichnis

- 1) L. Arons, Wied. Ann. **47**. S. 767. 1892.
- 2) A. Wehnelt, Ann. d. Phys. **10**. S. 542. 1903.
- 3) E. Lübcke, Ztschr. f. techn. Phys. **10**. S. 598. 1929.
- 4) E. Lübcke, Ztschr. f. techn. Phys. **8**. S. 445. 1927.
- 5) I. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**. S. 449, 538, 616, 762, 810. 1924.
- 6) H. M. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. **28**. S. 727. 1926.
- 7) I. Langmuir u. K. B. Blodgett, Phys. Rev. **22**. S. 347. 1923.
- 8) L. Tonks, H. M. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. **28**. S. 104. 1926.
- 9) I. Langmuir, Phys. Rev. **26**. S. 585. 1925.
- 10) R. Seeliger u. R. Hirschert, Ann. d. Phys. [5] **11**. S. 817. 1931.
- 11) F. M. Penning, Physica **6**. S. 241. 1926.
- 12) M. I. Druyvesteyn, Ztschr. f. Phys. **64**. S. 781. 1930.
- 13) E. Lübcke, Wiss. Veröff. d. Siem.-Konz. **9**. S. 405. 1930.
- 14) W. Ramberg, Ann. d. Phys. [5] **12**. S. 319. 1932.
- 15) I. Langmuir, Gen. El. Rev. **26**. S. 731. 1923.
- 16) E. S. Lamar u. K. T. Compton, Phys. Rev. **37**. S. 1069. 1931.
- 17) S. S. MacKeown, Phys. Rev. **34**. S. 611. 1929.
- 18) K. T. Compton, Phys. Rev. **15**. S. 476. 1920; **20**. S. 283. 1922.
- 19) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**. S. 597. 1924.
- 20) R. Tanberg, Phys. Rev. **35**. S. 1080. 1930.
- 21) P. Morse u. W. Uytterhoeven, Phys. Rev. **31**. S. 827. 1928.
- 22) W. Dällenbach, E. Gerecke u. E. Stoll, Phys. Ztschr. **26**. S. 10. 1925.
- 23) W. Dällenbach u. G. Jahn, Phys. Ztschr. **24**. S. 265. 1923.
- 24) M. L. Oliphant, Proc. Roy. Soc. **124**. S. 228. 1929; **127**. S. 373. 1930; M. L. Oliphant u. P. B. Moon, Proc. Roy. Soc. **127**. S. 388. 1930; W. Uytterhoeven, Proc. Nat. Acad. **15**. S. 32. 1929; W. Uytterhoeven u. M. C. Harrington, Phys. Rev. **35**. S. 438, 1421. 1930; **36**. S. 709. 1930; F. M. Penning, Proc. Amst. Acad. **31**. S. 14. 1928.
- 25) M. L. E. Oliphant, Proc. Roy. Soc. **132**. S. 631. 1931.
- 26) J. von Issendorff, Wiss. Veröff. d. Siem.-Konz. **4**. S. 160. 1925.
- 27) W. M. Nielsen, Phys. Rev. **27**. S. 716. 1926.
- 28) I. Franck u. W. Grotrian, Ztschr. f. Phys. **4**. S. 89. 1921.
- 29) L. Tonks u. I. Langmuir, Phys. Rev. **34**. S. 876. 1929.
- 30) Th. I. Killian, Phys. Rev. **35**. S. 1238. 1930.
- 31) J. von Issendorff, Ztschr. f. Phys. **67**. S. 556. 1931.
- 32) H. Schüler, Ztschr. f. Phys. **14**. S. 32. 1923.
- 33) J. Kawa, C. R. Soc. Pol. d. phys. **4**. S. 27. 1929.

(Eingegangen 26. Juli 1932)

Der Gradient der positiven Säule in Edelgasen
Von A. Lompe und R. Seeliger

(Mit 21 Figuren)

Über den Gradienten der ungeschichteten Säule in Edelgasen hat im Rahmen einer zusammenfassenden Darstellung der Theorie der Säule der eine von uns bereits eingehend berichtet.¹⁾ Dabei machte sich das Fehlen systematischer zuverlässiger Messungen recht störend bemerkbar; die einzigen damals vorliegenden ausgedehnteren Messungen²⁾ waren unseres Wissens — und dies gilt auch heute noch — die von Güntherschulze.³⁾ Gegen die von Güntherschulze mitgeteilten Ergebnisse, die durch die einfachen aus ihnen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten bestechend sind, lassen sich aber bei kritischer Betrachtung Bedenken erheben, und zwar scheint vor allem die Sachlage doch eine wesentlich kompliziertere zu sein, als in jenen Gesetzmäßigkeiten zum Ausdruck kam. Wir haben deshalb nun von neuem Messungen des Gradienten in Helium, Neon und Argon durchgeführt, über die im folgenden berichtet werden soll. Wir glauben dabei — unseren Folgerungen liegen mehr als zwanzigtausend Einzelmessungen zugrunde — eine garantierbare Genauigkeit und Reproduzierbarkeit erreicht zu haben, die für alle z. Z. bestehenden Bedürfnisse ausreichen dürfte.

1. Meßmethodik

Da es sich bei der Feststellung des Gradienten in der homogenen Säule lediglich um die Messung der Differenz von Raumpotentialen handelt, kann man unbedenklich gewöhnliche Sonden der älteren Art benutzen; wir haben deren vier in einem gegenseitigen Abstand von etwa 40 cm in Form 0,3 mm dicker, quer durch die (etwa 2 m langen) Entladungsröhren gespannter Platindrähte verwendet, zwischen denen die sich einstellenden Potentialdifferenzen mit einem statischen Multi-

1) R. Seeliger, *Phys. Ztschr.* **33**. S. 273, 313. 1932.

2) Eine Reihe englischer Arbeiten über Hochfrequenzentladungen ist in 1) zitiert.

3) A. Güntherschulze, *Ztschr. f. Phys.* **41**. S. 718. 1927; **42**. S. 763. 1927.

zellervoltmeter gemessen wurden. Die letzte Sonde lag etwa 10 cm von der Anode entfernt, die erste in etwa 45 cm Entfernung vom Scheitel der Säule; wie besondere Messungen zeigten, war die Säule zwischen erster und letzter Sonde praktisch vollkommen homogen; der zwischen Sonde 1 und 2 sich ergebende Gradient war niemals um mehr als 1 % verschieden von dem zwischen Sonde 3 und 4 oder zwischen Sonde 1 und 4 erhaltenen.

Die beiden Bedingungen, die unbedingt erfüllt sein müssen, wenn die an sich durch eine sehr einfache Messung zu erhaltenden Werte des Gradienten überhaupt Bedeutung haben sollen, sind 1. daß man — worauf schon Güntherschulze nachdrücklich hingewiesen hat — die Gasdichte genau kennt und 2. daß man — was selbstverständlich zu sein scheint — mit genau definierten Gasfüllungen arbeitet. Die erste Bedingung kann man nicht befriedigend erfüllen dadurch, daß man nachträglich an der aus dem kalten Fülldruck sich ergebenden Gasdichte eine Temperaturkorrektur anbringt, wie dies die Diskussion der sehr komplizierten energetischen Verhältnisse in dem eingangs erwähnten Bericht gezeigt haben dürfte. Man wird also danach streben müssen, durch geeignete Versuchsbedingungen die störende Änderung der Gasdichte infolge der durch die Entladung stets und unvermeidlich auftretenden Erhöhung der Gastemperatur möglichst zu unterbinden. Dies gelingt, wenn man das Entladungsrohr möglichst lang macht, so daß ein möglichst großer Teil des ganzen Rohrvolumens von der Säule erfüllt ist, und wenn man alle sonstigen Toträume möglichst vermeidet. Wir haben deshalb mit Rohrlängen — sie sind nur beschränkt durch die zur Verfügung stehende Spannung — von etwa 200 cm für die Rohrdurchmesser 3 und 6 cm und von etwa 160 cm für den Rohrdurchmesser 1,5 cm gearbeitet und das Entladungsrohr bei den Messungen (und zwar natürlich stets schon vor der Zündung der Entladung) von der übrigen Apparatur abgeschlossen gehalten. Eine Maßskizze des 3 cm-Rohres ist zur Veranschaulichung der Sachlage in Fig. 1 gezeichnet.

Es läßt sich nun grundsätzlich nicht vermeiden, daß ein Teil des Rohres erfüllt ist von den kathodischen Entladungsteilen, in denen die Gastemperatur eine andere ist als in der Säule, und daß deshalb die Gasdichte in der Säule bei brennender Entladung nicht genau dieselbe ist wie die dem kalten Fülldruck entsprechende (auch wenn alle sonstigen Toträume gänzlich vermieden werden könnten). Ist allgemein V_0 das Gesamtvolumen des Rohres, V_s das von der Säule einge-

nommene Teilvolumen, V_k das Teilvolumen zwischen Kathode und Säulenscheitel und V_t das Totvolumen und sind T_s , T_k und T_t die mittleren Temperaturen in V_s , V_k und V_t , so ist

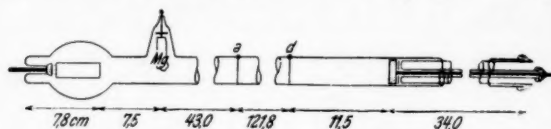


Fig. 1. Maßskizze des 3cm-Rohres

die Beziehung zwischen der Gasdichte δ_s in der Säule und der Fülldruckdichte δ_0

$$(1) \quad \delta_s = \delta_0 \cdot \frac{V_0}{V_s + V_k \frac{T_s}{T_k} + V_t \frac{T_s}{T_t}}$$

Die Volumina V_s , V_k und V_t lassen sich leicht und genau genug feststellen, die zugehörigen Gastemperaturen sind aber unbekannt und nur unter gewissen Annahmen zu finden. Um sicher zu gehen, wird man solche Annahmen möglichst ausschalten müssen; dies gelingt, wenn man sich begnügt mit vorsichtigen Abschätzungen, die eine sichere obere Grenze für $|\delta_0 - \delta_s|$ liefern. Wir wollen dazu die folgenden Überlegungen anstellen.

Wenn $\delta_s > \delta_0$ ist, würde man den größten Wert von $|\delta_s - \delta_0|$ erhalten, wenn man für T_s einen kleinsten und für T_k einen größten Wert zu der Abschätzung nach Gl. (1) benutzt; umgekehrt liegen die Dinge, wenn $\delta_s < \delta_0$ ist. $V_0 = 100$ gesetzt, sind die Teilvolumina für die drei Rohre

	V_s	V_k	V_t
2 R = 1,5 cm	85	9	7
3,0 cm	89	9	2
6,0 cm	86	12	2

V_k und dementsprechend auch V_s sind natürlich abhängig von Stromstärke und Druck, wenn auch innerhalb des für die endgültigen Messungen in Betracht kommenden Strom-Druckbereichs nicht sehr stark; angegeben ist in der Tabelle zur Orientierung der größte Wert von V_k bzw. der kleinste von V_s . Nun ist $\delta_s > \delta_0$, wenn

$$(2a) \quad \frac{T_s}{T_k} \frac{V_k}{V_t} + \frac{T_s}{T_t} < 1 + \frac{V_k}{V_t}$$

Bezeichnen wir mit T_{kw} den Mittelwert der Temperatur auf der äußeren Rohrwand des die Kathode umschließenden Rohrteils, so ist immer $T_k > T_{kw}$ und es würde also die Ungleichung (2a) sicher erfüllt sein, wenn

$$(2b) \quad \frac{T_s}{T_{kw}} \cdot \frac{V_k}{V_i} + \frac{T_s}{T_i} < 1 + \frac{V_i}{V_i}.$$

Für T_i haben wir Zimmertemperatur, also etwa den Wert 290° abs. einzusetzen, T_{kw} haben wir mit einem Thermoelement, das an die äußere Rohrwand aufgedrückt war, bestimmt und erhalten dann aus Gl. (2b) für T_s eine Ungleichung als Bedingung dafür, daß $\delta_s > \delta_0$ ist. Es ergaben sich so aus Gl. (2b) für T_s obere Grenzen, die so hoch liegen — nämlich bei einigen hundert Grad Cels. —, daß man nach früheren Messungen der Gastemperatur in der Säule sicher sein kann, daß jene Bedingung erfüllt und also unter unseren Versuchsbedingungen $\delta_s > \delta_0$ ist. Damit ist nun die Möglichkeit gegeben, den maximalen Fehler abzuschätzen. Wir erhalten nämlich sicher einen zu großen Wert für $\delta_s - \delta_0$, wenn wir für T_s einen zu kleinen und für T_k einen zu großen Wert in die Relation (1) einsetzen. Dies ist z. B. der Fall, wenn wir für T_s wieder die mit einem Thermoelement feststellbare Temperatur der Außenwand des Rohrteils benutzen, der von der Säule erfüllt ist, und wenn wir für T_k folgende Höchstwerte benutzen: Im Fall einer Glühkathode die pyrometrisch bestimmbare Temperatur der Kathode, im Fall einer nicht fremdgeheizten Kathode etwa $700-800^\circ$ abs., nachdem festgestellt war, daß die Kathode nur im 1,5 cm-Rohr bis auf Rotglut kam. Die so vorgenommene Abschätzung ist sicher übertrieben vorsichtig angesetzt; so z. B. kann man für die Glühkathode aus einer Wärmeleitbetrachtung leicht zeigen, daß die in Gl. (1) einzusetzende Mitteltemperatur T_k des Gases etwa 5 mal kleiner ist als die Kathodentemperatur.

Zusammenfassend können wir auf Grund dieser Überlegungen sagen, daß in allen drei Rohren die Gasdichte δ_s in der Säule von der aus dem kalten Fülldruck sich ergebenden Gasdichte sicher um weniger als 5 % verschieden war. Dies gilt für alle benutzten Stromstärken \geq etwa 30 mA und alle benutzten Fülldrucke \geq etwa 0,8 mm Hg. Unterhalb dieser Grenzen kann der Fehler etwas größer sein, so daß wir die angegebene Höchstfehlergrenze von 5 % dann nicht mehr streng aufrecht erhalten möchten. Mit einer höheren als der uns maximal zur Verfügung stehenden Spannung von 3500 Volt

könnte man aber natürlich in der Genauigkeit noch beliebig weiter kommen durch eine Vergrößerung der Rohrlänge.

Die zweite Bedingung, die sich auf die Reinheit des Füllgases bezieht, ist nur durch eine sehr sorgfältige Vorbereitung des Entladungsrohres zu erfüllen, die viel Mühe und Zeit kostet; man muß dazu, Reinheit des Gases an sich zunächst vorausgesetzt, dafür sorgen, daß das Entladungsrohr selbst rein ist. Ist dies erst einmal erreicht, so bleibt es weiterhin, wenn man es nicht zu grob behandelt, rein, wie dies alle in vorhergehenden Arbeiten¹⁾ über die Elektronentemperaturen und die Energiebilanz gesammelten Erfahrungen gezeigt haben, die auch bereits gewisse Regeln für die Reinigung des Rohres ergeben hatten. Da wegen der großen hier benutzten Rohrlängen eine Vorbehandlung im Heizkasten oder durch Auskochen nicht durchzuführen war, verfahren wir so, daß wir nach dem üblichen Entgasen der Elektroden und Spülen mit stets neuen Füllungen das Rohr mit einer Entladung in einem Neon-Heliumgemisch tagelang ausheizten und zwar bei der höchsten verfügbaren Stromstärke, die oberhalb der dann bei den Messungen benutzten größten Stromstärke von 300—350 mA lag, dann die definitive Füllung und vor der Messung eine letzte Reinigung des Gases durch eine Magnesiumzerstäubung vornahmen. Die fortschreitende Reinigung des Rohres wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert durch Testmessungen des Gradienten und mit den eigentlichen Messungen erst begonnen, wenn sich hierbei vollkommen reproduzierbare Werte innerhalb der als genügend eng zu erachtenden Streugrenzen von höchstens $\pm 2\%$ ergaben. Verlangt wurde ferner, daß die innerhalb einer Meßreihe bei auf- und absteigender Stromstärke erhaltenen Werte innerhalb derselben Streugrenze übereinstimmten. Ein beliebig herausgegriffener Ausschnitt aus den Ergebnissen, der die für 7 verschiedene Füllungen gefundenen Gradienten enthält, ist in Fig. 2 gegeben und dürfte die befriedigende Reproduzierbarkeit zeigen. Diese Reproduzierbarkeit scheint uns nun das Wesentliche zu sein. Die aus Glasbomben mit dem üblichen magnetisch zu öffnenden Glasspitzenverschluß entnommenen Gase (Helium, Neon, Argon) waren zwar spektral rein (Quecksilberdämpfe wurden durch sorgfältige Kühlung mit flüssiger Luft ferngehalten), aber ob sie extrem rein im strengsten Sinn des Wortes waren, ist zweifelhaft und ist letzten Endes gar nicht

1) R. Seeliger u. R. Hirschert, *Ann. d. Phys.* 11. S. 817. 1931; K. Sommermeyer, *Ann. d. Phys.* 13. S. 315. 1932.

zu erfassen, auch wenn man zur Definition der Reinheit so empfindliche Kriterien heranzieht, wie sie z. B. Penning an-

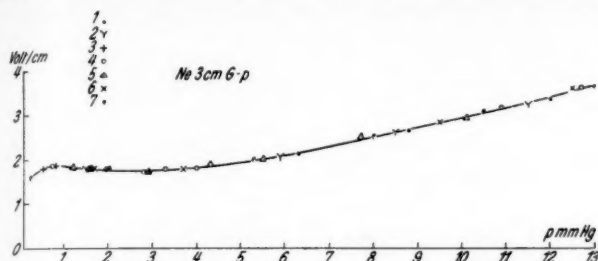


Fig. 2. Reproduzierbarkeit der Meßwerte

gegeben hat. Wir glauben deshalb zunächst die Reproduzierbarkeit der Meßergebnisse als ein ganz vernünftiges und den derzeitigen Bedürfnissen genügendes Kriterium ansehen zu können.

2. Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen in den drei Edelgasen He, Ne, Ar lassen sich am besten in einer graphischen Dar-

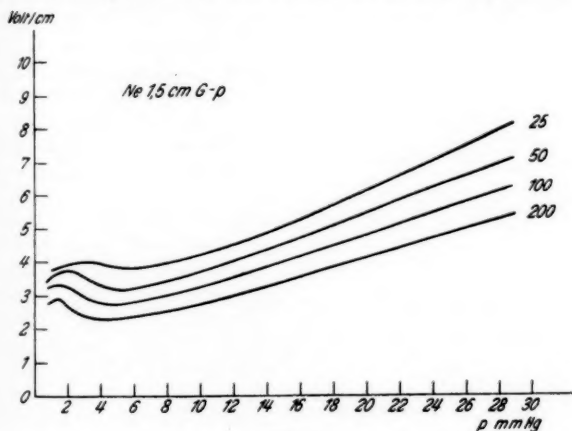


Fig. 3

stellung übersehen, die in den Fig. 3—20 gegeben ist. Die quantitativen Werte des Gradienten G in Volt/cm — i ist

stets die Entladungsstromstärke in mA, p der Fülldruck in mm Hg bei Zimmertemperatur — können aus diesen Figuren

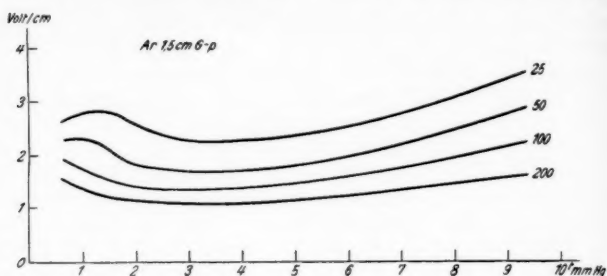


Fig. 4

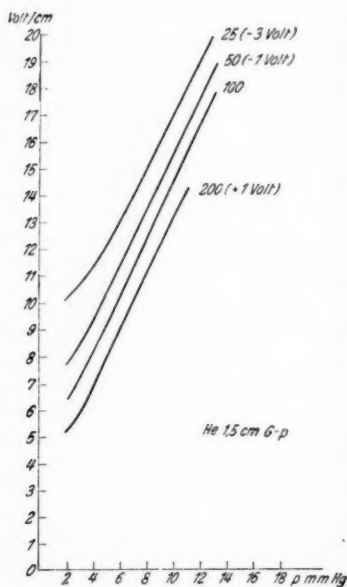


Fig. 5

ren Stromstärken tatsächlich zum Vorschein kommen würde; die Messungen so weit auszudehnen schien uns aus den früher

unmittelbar entnommen werden. Außerdem kann man aus den Figuren folgende Schlüsse ziehen:

a) $G(p)$ bei konstantem i

Der Zusammenhang zwischen G und p ist augenscheinlich ein recht komplizierter, gekennzeichnet im wesentlichen dadurch, daß G mit zunehmendem p durch ein Maximum und ein Minimum geht und dann erst monoton ansteigt. Dies Maximum und Minimum sind in Argon und Neon deutlich ausgeprägt und rücken hier mit zunehmendem i nach kleineren Drucken. In Helium ist eben noch angedeutet, daß auch hier ein Minimum vorhanden sein könnte und es ist wohl zu vermuten, daß es bei noch tieferen Drucken oder kleineren

genannten Gründen jedoch nicht angebracht zu sein. Die Differenz $G_{\max} - G_{\min}$ beträgt absolut allerdings nur einige zehntel Volt, sie ist aber relativ immerhin so beträchtlich

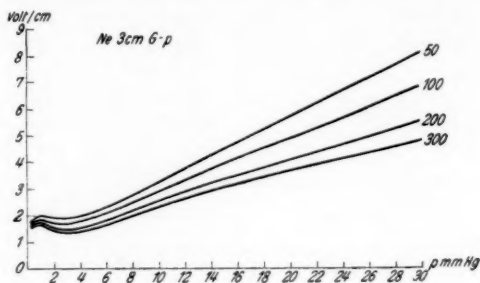


Fig. 6

(nämlich etwa 30 % von $\frac{1}{2}[G_{\max} + G_{\min}]$), daß eine Näherungsdarstellung $G = \text{const}$ im Gebiet kleiner Drücke uns an physikalisch Wesentlichem vorbeizugehen scheint. Mit zunehmender

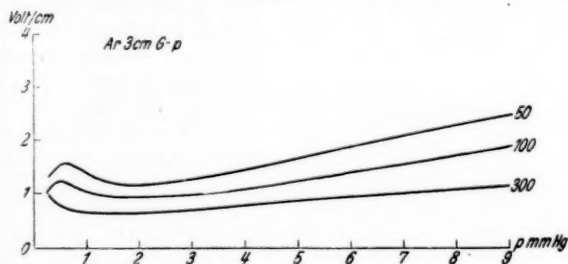


Fig. 7

Rohrweite flachen sich die Extremima ab. Zugleich rückt das Minimum nach größeren Drücken, während das Maximum ungefähr an derselben Stelle bleibt.

b) $G(i)$ bei konstantem p

Während in Argon und Neon G mit zunehmenden i , und zwar bei allen Drücken, dauernd abnimmt oder wenigstens im untersuchten Strombereich keine dieser Regel zuwiderlaufende Irregularität entdeckt werden konnte, ist der Verlauf von $G(i)$

in Helium ein wesentlich komplizierterer. Es geht nämlich $G(i)$ durch ein Maximum und zwar flacht sich dieses Maximum mit abnehmendem Druck ab. Mit abnehmendem Rohrradius rückt das Maximum nach kleineren Stromstärken, während im übrigen ein einfacher Zusammenhang zwischen der Gestalt der $G(i)$ -Kurven mit der Rohrweite nicht zu erkennen ist.

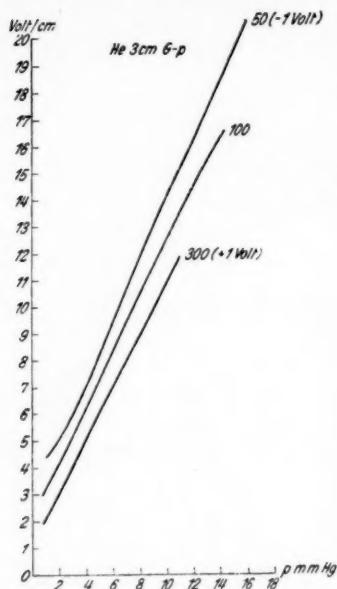


Fig. 8

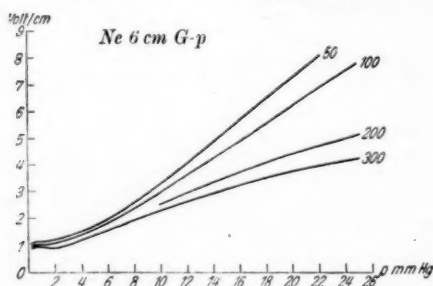


Fig. 9

bereich beschränkt, den man aber wohl unbedenklich erweitern kann durch eine Extrapolation der $G(i)$ -Kurven

c) $G(r)$ bei konstanter Stromdichte

Aus den Figg. 3—20 läßt sich hinsichtlich der Abhängigkeit des Gradienten von der Rohrweite alles Wünschenswerte unmittelbar entnehmen. Wenn man die Gradienten in den drei Rohren, deren Querschnitte im Verhältnis 1:3,9:15,6 stehen, bei jeweils derselben Stromdichte vergleichen will, ist man natürlich bei Benutzung aller drei Rohre auf einen gewissen Stromdichte-

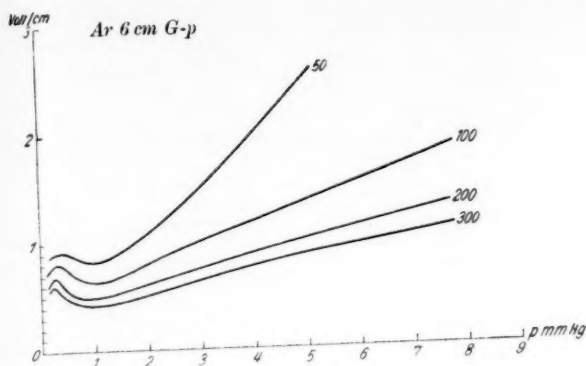


Fig. 10

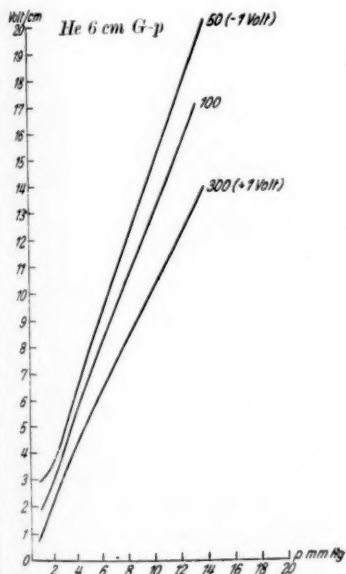


Fig. 11

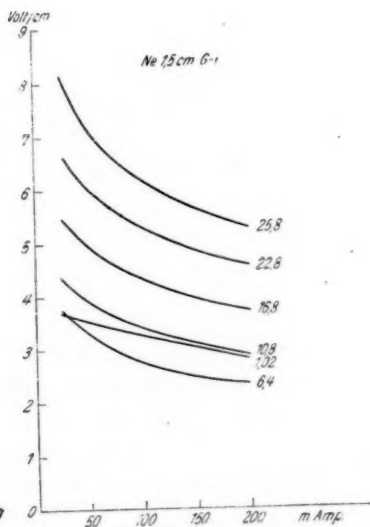


Fig. 12

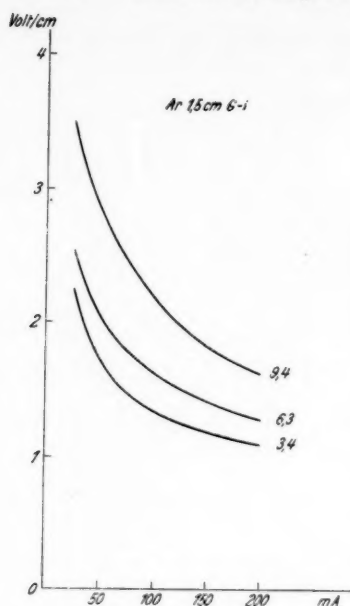


Fig. 13

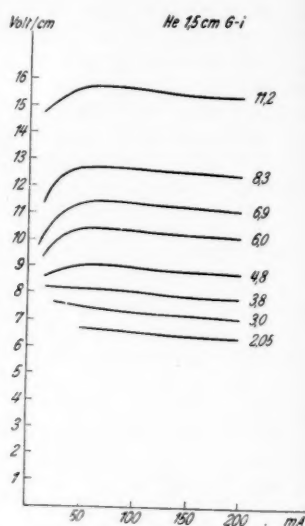


Fig. 14

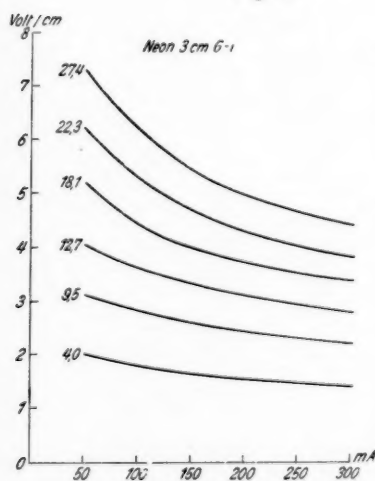


Fig. 15

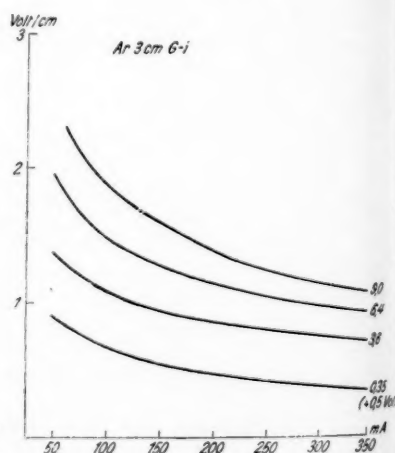


Fig. 16

oder durch Benutzung nur je zweier Rohre. Vergleicht man bei demselben Fülldruck, d. h. also bei derselben Gasdichte, so erhält man $G(r)$ -Kurven (ausgezogen) bzw. $G(r) \cdot r$ -Kurven (punktiert), wie sie z. B. für Helium bei 14 mA/cm^2 und bei verschiedenen Drucken in Fig. 21 gezeichnet sind. Für alle anderen Stromdichten, wozu uns für den Bereich

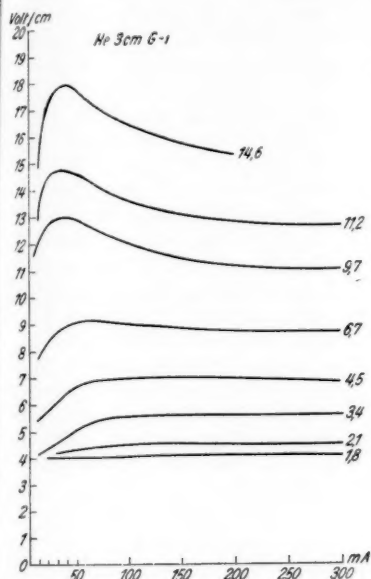


Fig. 17

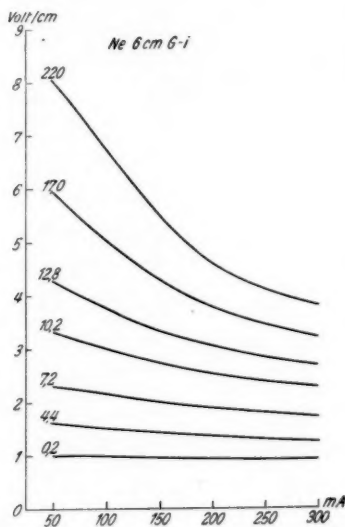


Fig. 18

von 8–56 mA/cm^2 Material zur Verfügung stand, und auch für Argon und Neon sehen die entsprechenden Kurven qualitativ nicht anders aus. Wie man sieht, hat $G(r)$ recht angenähert die Form $a + \frac{b}{r}$; in einzelnen ergibt sich, daß a mit abnehmendem Druck abnimmt und am größten in Helium, am kleinsten in Argon ist. Nach einfachen Gesetzmäßigkeiten für $G(r)$ durch eine Vergleichsreduktion auf geeignete Drucke und Stromdichten suchen zu wollen, scheint uns im übrigen kaum fruchtbar zu sein; die Unterlagen dazu stehen aber in den Fig. 3–20 bereit.

3. Theoretische Bemerkungen

Wie die zusammenfassende Darstellung der Theorie der Vorgänge in der Säule in dem eingangs erwähnten Bericht (B. I u. II) gezeigt haben dürfte, liegen die Dinge wegen der Zusammenhänge mit der allgemeinen Trägerkinetik so kompliziert, daß eine Diskussion an Hand mathematischer Ent-

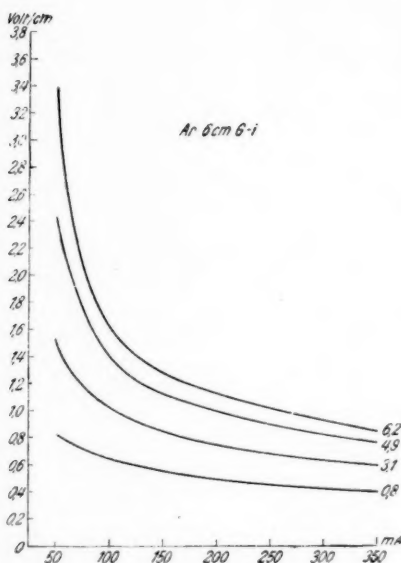


Fig. 19.

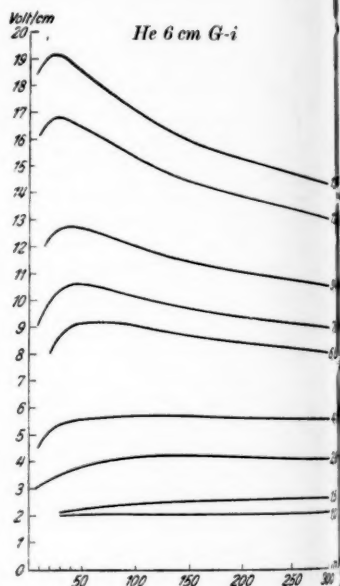


Fig. 20

wicklungen nicht zugänglich ist. Man muß sich deshalb begnügen, durch allgemeinere Überlegungen qualitativer Art die Ergebnisse unserer Messungen verständlich zu machen. So kann man die Abnahme des Gradienten G mit zunehmender Stromstärke i , die in Ne und Ar im ganzen Meßbereich, in He für die höheren Stromstärken gefunden wurde, zurückführen auf eine Stufenionisation über metastabile Zustände und die Abnahme von $\left| \frac{dG}{di} \right|$ mit wachsendem i als ein Anzeichen dafür deuten, daß sich die Konzentration der Metastabilen der Sättigung nähert. Auch die Zunahme des Gra-

A. Lo

diente
in de
maßg
mit
durch
daß
schen
zierte
schen
beste
Helium
erst
ist s
lich z
Über
rekon
(Wied
die
stärk
durch
eben
mit
ren
bei k
stabil
diffu
dafür
vom
nicht
dern
an F
liche
siche
d. h.
sich

Ums
das
feine
Bed
Zun
„Kon
sch
Gra

dienten mit zunehmendem Druck p wird man verstehen können in dem Sinn, daß in der für die Einstellung des Gradienten maßgebenden Trägerbilanz die Trägererzeugung durch Stoß mit zunehmendem p rascher abnimmt als der Trägerverlust durch Diffusion. Man wird sich auch nicht darüber wundern, daß nicht die einfache Beziehung $G \cdot r = \text{const}$ der Schottky'schen Diffusionstheorie, sondern in Wirklichkeit ein komplizierterer Zusammenhang zwischen G und der Rohrweite r besteht. Der Befund, daß in Helium G mit wachsendem i erst durch ein Maximum geht, ist schon schwerer verständlich zu machen, z. B. durch die Überlegung, daß eine Volumrekombination eine Rolle spielt (Wiedervereinigungsleuchten?), die erst bei höheren Stromstärken überkompensiert wird durch die Stufenionisation, ebenso, daß das Maximum sich mit abnehmendem p zu größeren i -Werten verschiebt, weil bei kleinen Drucken die Metastabilen rasch an die Rohrwand diffundieren. Endlich ist auch dafür, daß G in Abhängigkeit vom p mit abnehmendem p nicht monoton abnimmt, sondern durch ein Minimum geht, an Hand der Trägerbilanzgleichung in B. I. S. 280 eine mögliche Erklärung gegeben worden. Alle diese Folgerungen sind sicher noch wenig befriedigend und nicht einmal eindeutig, d. h. vollkommen zwangsläufig, sondern sie sind lediglich an sich plausible Möglichkeiten.

Zudem haben wir bei allen diesen Betrachtungen einen Umstand ganz unberücksichtigt gelassen, dessen Beachtung für das Verständnis der Meßergebnisse nicht nur gewisse Verfeinerungen mit sich bringt, sondern uns von grundsätzlicher Bedeutung zu sein scheint. Es ist das die thermisch bedingte Zunahme der Gasdichte nach der Rohrwand hin, die kurz als „Kontraktion“ der Säule (vgl. B. II) bezeichnet sei. Güntherschulze hatte bereits auf Zusammenhänge zwischen dem Gradienten und der Kontraktion hingewiesen, aber diese Zu-

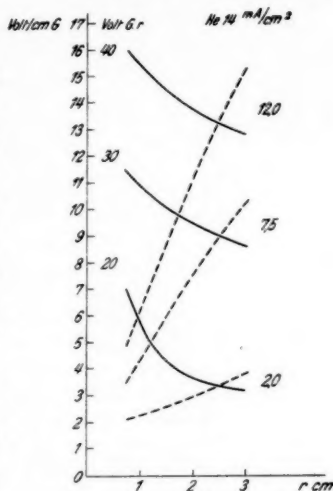


Fig. 21

sammenhänge sind u. E. viel allgemeinere und tieferliegende, als dabei zum Ausdruck gekommen ist.

Zunächst sei bemerkt, daß die Säule im obigen allgemeinen und physikalisch allein vernünftigen Sinn des Wortes natürlich immer kontrahiert ist, daß es nur quantitative Verschiedenheiten der Kontraktion gibt und daß man deshalb z. B. auch nicht von dem „Beginn“ einer Kontraktion etwa bei einem bestimmten Druck sprechen kann. Von grundsätzlicher Bedeutung ist es nun, daß man deshalb den Einfluß einer Stromstärke- und einer Druckänderung auf den Gradienten überhaupt nicht voneinander trennen kann und zwar auch dann nicht, wenn man — wie in den vorliegenden Messungen — dafür sorgt, daß in jedem Säulenquerschnitt die (mittlere) Gasdichte unabhängig von der Stromstärke i nur vom kalten Fülldruck p abhängt. Denn die Verteilung $j(r)$ der Stromdichte über den Rohrquerschnitt hängt ab von der Verteilung $\delta(r)$ der Gasdichte und diese wiederum über die Verteilung $T(r)$ der Gastemperatur — es ist $\delta(r) \sim \frac{1}{T(r)}$ — von der Intensität und Verteilung der Wärmequellen $Q(r)$ nach der Wärmeleitungsgleichung

$$T = T_0 - \frac{1}{\gamma} \int_0^r r Q(r) dr.$$

Wenn man nun i oder p ändert, so wird sich im allgemeinen $Q(r)$ ändern und mit ihm $\delta(r)$, d. h. die ganze radiale Struktur der Säule wird sich ändern. Eine Änderung von p hat also eine Änderung von $j(r)$ zur Folge, auch wenn man i konstant hält und durch geeignete Versuchsbedingungen dafür sorgt,

daß $\int_0^R 2\pi r \cdot \delta(r) dr =$ Gasmenge pro Säulenquerschnitt konstant

bleibt. Andererseits wird aber auch im allgemeinen eine Änderung von i bei demselben kalten Fülldruck und wiederum bei Erfüllung der Gasmengebedingung die Dichteverteilung $\delta(r)$ ändern. Es heißt dies mit anderen Worten, daß p und i als Parameter recht grobe summarische Größen sind, die ohne Berücksichtigung der Kontraktion nicht zu einer Beschreibung der Situation ausreichen. Nach Belieben ändern kann man natürlich nur p und i , aber man hat keinen Einfluß auf die thermischen Verhältnisse in der Säule und muß sich deshalb damit begnügen, die Kurven $G(p)$ und $G(i)$ aus den Messungen zu erhalten. Man muß deshalb versuchen, die Kontraktion

bei der Diskussion zu berücksichtigen und wir wollen nun von diesem Standpunkt aus noch einige Einzelheiten unserer Figuren betrachten; ein tieferes Eindringen wird vielleicht die Weiterentwicklung der Diffusionstheorie unter Berücksichtigung der radialen Dichteverteilung ermöglichen, worüber erst später berichtet werden kann.

Nach den Ergebnissen der a. a. O. beschriebenen visuellen Kontraktionsbeobachtungen und der Energiebilanzmessungen von Sommermeyer kann man in erster Näherung annehmen, daß die Kontraktion unabhängig von i ist, während sie mit zunehmendem p zunimmt. Unter dieser Annahme wird man die Abhängigkeit $G(i)$ des Gradienten von der Stromstärke einigermaßen als einen reinen Stromstärke- oder genauer Stromdichteefekt ansehen können. In Ne und Ar besteht dieser Effekt darin, daß G mit zunehmendem i abnimmt und ist, wie oben schon gezeigt wurde, wahrscheinlich zu erklären durch eine Stufenionisation über metastabile Zustände. Der merkwürdige Verlauf von $G(p)$ durch ein Maximum und Minimum mit nachfolgendem monotonen Anstieg ließe sich dann zunächst hinsichtlich des Minimums so verstehen, daß zuerst G abnimmt, weil infolge der zunehmenden Kontraktion die Stromdichte steigt und der Stromeffekt (Abnahme von G) den Druckeffekt (Zunahme von G) überwiegt. Verlockend an dieser Deutung ist, daß für He einerseits das Minimum nicht auftritt und andererseits gerade bei kleinen Drucken der zuhilfegenommene Stromeffekt fehlt, also augenscheinlich ein Zusammenhang zwischen der Gestalt der $G(p)$ - und der $G(i)$ -Kurven besteht. Dazu kommt, daß in He die Kontraktion praktisch überhaupt nicht eintritt oder jedenfalls sehr viel weniger ausgeprägt ist als in Ne und Ar. (Woher der Anstieg von G vor dem Minimum kommt, ist damit allerdings noch nicht erklärt, es sei denn, daß man ihn einem anfänglichen Überwiegen des Druckeffekts über den Kontraktions-Stromeffekt zuschreiben will, wofür sich jedoch plausible Gründe kaum anführen lassen.) Warum die Kontraktion in He wesentlich weniger ausgeprägt ist als in Ne und Ar, ist zunächst überraschend, weil die Wärmeproduktion in He größer ist als in diesen Gasen. Die Erklärung dafür ist aber offenbar darin zu suchen, daß es für die Temperaturverteilung in der Säule nicht auf die Wärmeproduktion Q allein ankommt, sondern ebensosehr auf die Wärmeabfuhr, d. h. im wesentlichen auf Q/γ (γ = Wärmeleitvermögen) und daß γ für Helium am größten ist. In ähnlicher Weise könnte man noch eine Reihe von Eigentümlichkeiten der Figg. 3—20 zu verstehen versuchen. Da alle unsere

Messungen unter Bedingungen angestellt sind, unter denen man wenigstens die Grundannahmen der Diffusionstheorie als gültig betrachten kann, wird es vielleicht möglich sein, nach der erwähnten Erweiterung der Theorie Befriedigenderes dazu sagen zu können.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Helmholtzgesellschaft, der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung und der Linde Eismaschinen A.-G. auch hier für die gewährten Unterstützungen zu danken, ist uns eine angenehme Pflicht.

(Eingegangen 26. Juli 1932)

**Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die
Temperatur des Beginns der Grauglut**

Von G. Tammann, F. Neubert und W. Boehme

Beim Erhitzen fester Körper beginnen sie bei etwa 400° ein sehr schwaches Licht, das Graulicht, auszusenden. Bei undurchsichtigen Stoffen, wie Metallen, ist die Intensität der Graulichtstrahlung geringer als bei durchsichtigen. Die Temp. d. Beg. d. Grst. ist bei den Metallen von der Natur derselben nach früheren Beobachtern¹⁾ wenig abhängig. Unbekannt war bisher, daß die Temp. d. Beg. d. Grst. durch Kaltbearbeitung erheblich erniedrigt werden kann. Nach einer hinreichenden Temperaturerhöhung verschwindet diese Erniedrigung und die Temp. d. Beg. d. Grst. ist dann gleich der des nicht bearbeiteten Stoffes. Es handelt sich also hier um einen typischen Kaltbearbeitungseffekt.

Durch einen Walzgrad von 94% wird die Temp. d. Beg. d. Grst. des Goldes von 398° auf 390°, also nur um 8°, erniedrigt. Dagegen beträgt diese Erniedrigung nach dem Pulverisieren von Salzen 50—150°. Nach dem Erhitzen der Salze auf eine Temperatur oberhalb der Temp. d. Beg. d. Grst. des Salzes im natürlichen Zustande (des geschmolzenen nicht zerriebenen Salzes) steigt die Temp. d. Beg. d. Grst. auf die des natürlichen Zustandes.

Der Grad der Kaltbearbeitung kann bei den Salzen nicht angegeben werden. In der Regel wurden gröbere Körner²⁾ aus der erstarrten Schmelze in einem Porzellanmörser kräftig und gleichmäßig etwa 8 Min. lang gerieben, wodurch ein Korndurchmesser von 0,04—0,001 mm erreicht wurde. Dadurch wird, wie folgende Versuche zeigen, die maximale Erniedrigung der Temperatur der Graustrahlung erreicht.

Ein Teil des geriebenen Salzes wurde auf etwa 600° erhitzt, um dadurch dasselbe in seinen natürlichen Zustand überzuführen. Es wurde also die Temperatur der Graustrahlung

1) H. F. Weber, Wied. Ann. **32**, S. 256. 1887; F. Stenger, ebenda, **32**, S. 271. 1887; H. Ebert, ebenda, **33**, S. 136. 1888; R. Emden, ebenda, **36**, S. 214. 1889.

2) Nur folgende Stoffe wurden als feinere Pulver gerieben: CaSO_4 , BaSO_4 und Quarz.

Abhängigkeit der Graustrahlung von der Zeitdauer des Pulverisierens

	2 Min.	4 Min.	6 Min.	8 Min.
KCl	302°	290°	281°	284°
NaNO ₃	311	296	290	289
NaCl	295	280	281	279

bestimmt für Salze derselben Korngröße, für zerriebene nicht erhitzte und für das zerriebene erhitzte Salz.

Erhitzt wurden die Salze in einem Glasschälchen, das sich an der heißesten Stelle eines vertikal stehenden elektrischen Röhrenofens befand. Zur Temperaturmessung tauchte

Tabelle

	Schmelzpunkt	Temp. d. Grst. im nat. Zustand	Gepulvert			Erniedrigung der Grstr.	Temp. d. Beg. des Platzwechsels
			1.	2.	3.		
KCl	778°	390°	282°	377°	—°	108°	327°
KBr	740	394	384	387	393	10	304
KJ	680	391	255	294	390	136	269
KNO ₃	340	342	290	—	—	52	77
K ₂ SO ₄	1074	402	272	399	—	130	494
K ₂ CrO ₄	980	390	390	—	—	0	442
NaCl	800	392	279	287	390	113	340
NaBr	760	390	389	390	392	0	316
NaJ	664	354	246	—	—	108	262
NaNO ₃	316	372	285	—	—	87	163
Na ₂ SO ₄	884	309	240	262	285	69	387
Na ₃ CrO ₄	975	390	389	—	—	1	438
Na ₂ CO ₃	855	342	300	340	—	42	370
NaF	990	353	259	279	301	94	447
CaO	2572	390	254	293	324	26	—
CaSO ₄	—	332	225	225	—	106	—
CaCO ₃ (Mar- mor)	—	280	227	—	—	53	—
CaF ₂	1378	304	290	296	301	14	128
BaCl ₂	950	300	272	293	—	28	424
Ba(NO ₃) ₂	593	388	295	—	—	93	220
BaSO ₄	1580	285	255	—	—	30	837
AgCl	452	354	257	—	—	97	184
AgJ	530	392	293	—	—	99	184
Ag ₂ SO ₄	660	398	389	391	395	9	258
CuCl	425	278	277	—	—	1	125
TiCl ₄	429	304	290	296	301	14	128
Nephelin	—	337	210	263	286	127	—
Albit	—	362	241	283	314	121	—
Orthoklas	—	391	257	370	—	134	—
Wollastonit	—	369	208	238	260	161	—
Quarz	1750	238	218	220	—	20	—
Quarzglas	—	195	181	—	—	14	—

ein Ag-Konstantan-Thermoelement in das Salz. Die Erhitzungsgeschwindigkeit betrug 15—10°/min. Über dem Ofen befand sich eine Glasplatte, um das Auge vor der Ofenstrahlung zu schützen. Die Graustrahlung der Salze begann bei erheblich niedrigeren Temperaturen, als die, bei der die Wände des Ofens aus K-Masse zu strahlen anfangen. Der Beginn der Graustrahlung trat unvermittelt ein. Diese Temperatur konnte bis auf $\pm 5^\circ$ bestimmt werden. Bei weiterer Temperatursteigerung wird die flimmernde Graustrahlung intensiver, um in ein helleres Gelb, das sich schließlich in ein mattes Rot verwandelt, überzugehen.

H. F. Weber¹⁾ hat diese Erscheinung genauer beschrieben.

In der Tabelle sind angegeben: Die Schmelzpunkte, die Temp. d. Beg. d. Grst. im natürlichen Zustande, die Temp. d. Beg. d. Grst. der gepulverten Salze für die 1., 2., und 3. Erhitzung, die Erniedrigung der Temp. d. Beg. d. Grst. und die Temp. d. Beg. d. Platzwechsels, die zu 0,57 der absoluten Temperatur des Schmelzpunktes angenommen wurde²⁾. Nachdem die Temp. d. Beg. d. Grst. bei der ersten Erhitzung bestimmt worden war, wurde der Heizstrom abgestellt. Die Temperatur stieg darauf noch um etwa 2° an, dann ließ man sie auf etwa 100° fallen und erhitzte das Salz zum zweiten Male. Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß nach jedem Erhitzen die Temp. d. Beg. d. Grst. wächst und in einer Reihe von Fällen schon bei der dritten Erhitzung die Temp. d. Beg. d. Grst. des Salzes im natürlichen Zustande erreicht.

Bei den Salzen häufen sich die Temp. d. Beg. d. Grst. im natürlichen Zustande um die Mittelwerte 392° und 366°, für einige liegen sie sogar noch unter 300°.

KCl	390°	NaJ	354°	CaCO ₃	280°
KBr	394	Na ₂ SO ₄	304	BaSO ₄	285
KJ	391	NaNO ₃	372	CuCl	278
K ₂ SO ₄	402	Na ₂ CO ₃	342	Quarz	238
K ₂ CrO ₄	390	NaF	353	Quarzglas	195
NaCl	392	CaSO ₄	332		
NaBr	390	CaF ₂	304		
Na ₂ CrO ₄	390	BaCl ₂	300		
CaO	390	TiCl ₄	304		
BaNO ₃	388	Nephelin	337		
AgJ	392	Albit	362		
Ag ₂ SO ₄	398	Wollastonit	369		
Orthoklas	391	AgCl	354		

1) H. F. Weber, Wied. Ann. **32**. S. 256. 1887.

2) G. Tammann, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. **157**. S. 325. 1926.

Die Temp. d. Beg. d. Grst. im natürlichen Zustande und die des Beginns des Platzwechsels sind voneinander unabhängig. Bei Salzen, deren Schmelzpunkte unter 880° liegen, übertrifft die Temp. d. Beg. d. Grst. die des Beginns des Platzwechsels und bei Salzen, deren Schmelzpunkte über 880° liegen, beginnt zuerst die Graustrahlung und dann erst beginnt in ihnen der Platzwechsel. Bei Salzen, deren Schmelzpunkte sich wenig von 880° unterscheiden, fallen die beiden Temperaturen fast zusammen. Die Differenz der Temp. d. Beg. d. Grst. und die des Beginns des Platzwechsels hängen von der Temperatur des Schmelzpunktes linear ab. Der Grund hierfür ist, daß die Temp. d. Beg. d. Grst. sich von Stoff zu Stoff nur wenig ändern, während die des Platzwechsels linear vom Schmelzpunkt abhängig sind.

Beim NaNO_3 und vielleicht auch beim KNO_3 liegen die Temp. d. Beg. d. Grst. im natürlichen Zustande oberhalb des Schmelzpunktes, während die des zerriebenen Salzes unterhalb des Schmelzpunktes liegen. Es können also auch flüssige Stoffe graustrahlen.

Das einzige von den untersuchten Salzen, welches sich walzen läßt, ist das AgCl . Ein Schmelzregulus des AgCl wurde zu einem Plättchen ausgewalzt (82 % Walzgrad). Die Temp. d. Beg. d. Grst. des harten AgCl -Plättchens wurde zu 257° bestimmt. Nach 15 Min. langem Erhitzen auf 400° ergab sich die Temp. d. Beg. d. Grst. zu 354° .

(Eingegangen 5. Oktober 1932)

Über die Absorption kurzer elektrischer Wellen in ionisierten Gasen, ein Versuch zum Nachweis der langwelligen Strahlung des Wasserstoffatoms

Von Otto Betz

(Mit 17 Figuren)

Zusammenfassung

Die Absorption gedämpfter elektrischer Wellen zwischen 3 und 30 cm Wellenlänge in ionisiertem Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff wird untersucht. Dabei kommen als Strahlungsquelle lineare Oszillatoren, deren Intensität durch Verwendung von flüssiger Luft als Dielektrikum gesteigert wird, als Nachweiselemente Thermoelemente zur Verwendung. Es ergibt sich eine für alle Gase mit wachsender Wellenlänge stetig ansteigende Absorption. Bei Wasserstoff überlagern sich diesem Anstieg Absorptionsmaxima bei 3, 9 und 28 cm. Diese selektiven Maxima, deren spektrale Lage sich als unabhängig von der Größe der Ionisierung im Gas erweist, werden versuchsweise langwelligen Übergängen zwischen den Feinstrukturniveaus des Wasserstoffatoms zugeordnet. Die gemessenen Wellenlängen der Absorptionsmaxima stimmen mit den von Grottrian berechneten Wellenlängen der langwelligen Übergänge innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein.

Innerhalb der Feinstrukturniveaus von H_α sind Übergänge innerhalb der Niveaus

$$2p_1 - 2s, 3d_2 - 3p_2, 3p_1 - 3s, 3d_1 - 3p_1$$

möglich, da keine der bekannten Auswahlregeln diese verbieten. In seinem Buch über Spektren hat Grottrian¹⁾ die diesen Übergängen zukommenden Wellenlängen berechnet. Er erhält für

$$2p_1 - 2s \quad \text{ein } \lambda \text{ zu } 2,74 \text{ cm}$$

$$3d_2 - 3p_2 \quad \text{ein } \lambda \text{ zu } 9,25 \text{ cm}$$

$$3p_1 - 3s \quad \text{ein } \lambda \text{ zu } 9,25 \text{ cm}$$

$$3d_1 - 3p_1 \quad \text{ein } \lambda \text{ zu } 27,75 \text{ cm.}$$

Es ergeben sich also Wellenlängen, die in das Gebiet Hertz-scher elektrischer Wellen fallen. Die Prüfung der Frage, ob solche Übergänge auftreten, zu der mich Dr. Klumb angeregt hat, ist Aufgabe dieser Arbeit. Es soll durch Messungen der

1) W. Grottrian, Graphische Darstellung der Spektren von Atomen und Ionen mit eins, zwei und drei Valenzelektronen. Bd. I, S. 37.

Absorption gedämpfter elektrischer Wellen in angeregtem atomarem H experimentell versucht werden, Absorptionsstellen, die obigen Elektronenübergängen entsprechen würden, zu finden. Man ist bei den Versuchen auf gedämpfte Wellen angewiesen, da es bis heute kaum möglich ist, ungedämpfte Wellen unterhalb 10 cm als im Raum freie Strahlung von genügender Intensität herzustellen.

Absorption elektrischer Kurzwellen in angeregten Gasen haben Dänzer¹⁾ und Hasselbeck²⁾ gemessen. Das Ergebnis der Arbeit von Dänzer läßt für die hier zu behandelnde Frage keine Nutzenanwendung zu. Die Arbeit von Hasselbeck, die eine Fortsetzung der Messungen von Dänzer darstellt und unter anderem die Absorptionsverhältnisse in einem angeregten Helium-Neongemisch in Abhängigkeit von der eingestrahlten Frequenz untersucht, wird bei der Deutung der Ergebnisse vorliegender Arbeit nicht unwichtig sein.

1. Über Intensität und Herstellung der Wellen

Nach Vorversuchen mit allen in der Literatur angegebenen Abarten Hertzscher Oszillatoren wurde zur Herstellung der benötigten Wellen der lineare Oszillator gewählt. Um gute Absorptionsmessungen vornehmen zu können, muß man von der zur Absorption gebrachten Wellenstrahlung gut meßbare Intensitäten, große Konstanz dieser, bekanntes Dämpfungsdekrement und konstante Wellenlänge fordern. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man diesen Erfordernissen gerecht werden kann.

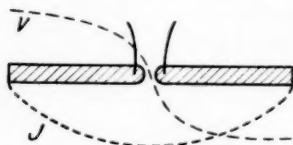


Fig. 1. Oszillator

Der lineare Oszillator besteht aus zwei geraden zylindrischen Leiterstücken, die durch eine Funkenstrecke verbunden sind. Die Zuführung der benötigten Spannung erfolgt durch gleichzeitig als Drosseln wirkende dünne Widerstandsdrähte, die dicht an der Funkenstrecke befestigt sind. Entsprechend der in Fig. 1 eingezeichneten Spannungs- und Stromverteilung im Oszillator ist die Wellenlänge angenähert gegeben durch $\lambda = 2l$ (Abweichung vgl. Abschnitt 3).

1) H. Dänzer, Ann. d. Phys. [5] 2. S. 27. 1929.

2) W. Hasselbeck, Ann. d. Phys. [5] 12. S. 477. 1932.

a) Erhöhung der Intensität durch hohe Funkenzahl

Die elektrische Energie eines Oszillators ist gegeben durch

$$E = \frac{1}{2} n C V^2,$$

wobei n der Anzahl der in der Zeiteinheit erfolgenden Anregungen entspricht, C der Kapazität des Oszillators und V der Durchschlagsspannung der Funkenstrecke gleichzusetzen ist.

Um hinreichend hohe Funkenzahlen zu erreichen, wurde ein Löschfunkensender der Wellenlänge 318 m gebaut. Man kann so, da jeder ganzen Periode zwei Durchschläge entsprechen, annähernd $2 \cdot 10^6$ Funken in der Sekunde möglich machen.

Der Löschfunkensender arbeitete dank einer vierteiligen Wolframfunkenstrecke nach Boas¹⁾ im Primärkreis sehr konstant. Die Selbstinduktionsspule im Sekundärkreis, der durch Stoßerregung wenig gedämpft schwingt, bildet mit einer Spule hoher Windungszahl einen Teslatransformator, an den der Oszillator mit dünnen (0,1 mm Manganin) Drähten angeschlossen ist.

b) Erhöhung der Intensität durch durchschlagsfeste Dielektrika

Eine weitere Erhöhung der Strahlungsintensität wird durch Steigerung der Durchschlagsspannung an der Funkenstrecke erreicht. Dazu läßt man den Hertzschen Oszillator in entsprechenden Dielektrika arbeiten. Allgemein²⁾ ist bekannt, daß Durchschlagsspannungen außer vom verwandten Dielektrikum abhängig sind vom Druck, unter dem das Dielektrikum steht. Nichols und Tear³⁾ haben bei ihren erfolgreichen Arbeiten zur Überbrückung der Lücke in der Skala der elektromagnetischen Schwingungen zwischen den längsten Wärmewellen und den kürzesten elektrischen Wellen Versuche gemacht, eine Steigerung der Strahlungsintensität ihrer Oszillatoren in Abhängigkeit vom Druck im Dielektrikum (Petroleum) zu erreichen. Es zeigte sich, daß eine wesentliche Steigerung der Strahlungsintensität bei Drucken oberhalb einer Atmosphäre nicht zu erreichen war. Einen ähnlichen Versuch habe ich mit Paraffinöl gemacht und bin zum gleichen Ergebnis ge-

1) Ich möchte an dieser Stelle ganz besonders Hrn. Dr. Boas für die Überlassung dieser Funkenstrecke danken.

2) W. O. Schumann, Hochspannungstechnik. Handb. Wien - Harms 10. S. 503ff.

3) E. F. Nichols u. J. D. Tear, Phys. Rev. 21. S. 587. 1923; Astroph. Journ. 61. S. 17. 1925.

kommen. Fig. 2 gibt ein schematisches Bild der Versuchsanordnung wieder. Mit Hilfe einer Autoölförderpumpe wurde ein Ölkreislauf hergestellt, in den die Funkenstrecke des Oszillators eingebaut war. Zur kräftigeren Durchspülung des Öls durch die Funkenstrecke wurde unmittelbar vor ihr das Öl durch eine Düse geschickt, wobei aber darauf geachtet wurde, daß das Öl den Funkenraum gleichmäßig füllte. Das Manometer in der oben gezeigten Anordnung zeigte Drucke bis 3,5 Atm. durch Regulierung der Fördergeschwindigkeit der Öl-

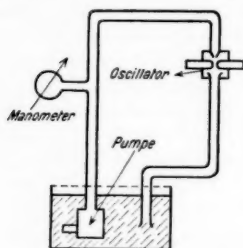


Fig. 2. Ölkreislauf

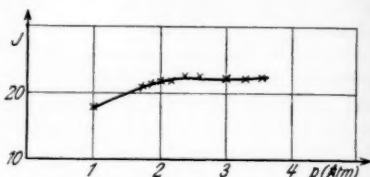


Fig. 3. Abhängigkeit der Strahlungsintensität vom Druck im Dielektrikum

pumpe an. Fig. 3 zeigt das Ergebnis der in dieser Anordnung gewonnenen Messung. In der Kurve sieht man deutlich den nur unwesentlichen Anstieg der Intensität. Aufgetragen ist die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von dem im Manometer angezeigten Druck. Bei größeren Drucken bleibt die Strahlungsintensität sehr konstant, was seine Erklärung in der besseren Kühlung und Reinigung der Funkenstrecke findet. Auch mit Leuchtgas wurde ein ähnlicher Versuch gemacht, doch war der Erfolg nicht besser. Es zeigen jedenfalls diese Versuche, daß es wenig Zweck hat, durch Druckerhöhung im Dielektrikum die Durchschlagsspannung und damit die Intensität der Wellen zu steigern wegen der technischen Schwierigkeiten bei der Konstruktion der Oszillatoren.

Es mußte also ein Dielektrikum gesucht werden, welches nach Möglichkeit hohe Durchschlagsspannung besitzt und gleichzeitig keine Verunreinigung der Funkenstrecke mit sich bringt. Störend bemerkbar macht sich bei jedem Dauerbetrieb eines Oszillators seine große Erwärmung und der damit verbundene Abfall der Strahlungsintensität, verursacht durch die mit der Erwärmung eintretende schlechtere Entionisierung der Funkenstrecke. Es wurde deshalb probeweise der Oszillator in flüssige Luft gesetzt. Der Versuch zeigte, daß flüssige Luft ein ideales Dielektrikum für Oszillatoren darstellt. Um die Wir-

kungsweise der flüssigen Luft genauer zu untersuchen, wurden systematisch die Durchschlagsspannungen bei kleinen Elektrodenabständen (0,1 mm) für Paraffinöl, Pentan und flüssige Luft gemessen. Bei diesem Elektrodenabstand erfolgte für 500 ~ Wechselstrom ein Durchschlag der Funkenstrecke in Pentan für etwa 1800 Volt, in Paraffinöl bei 2600 Volt und in flüssiger Luft bei etwa 8500 Volt (Effektivwerte), wobei sich zeigte, daß vor allem nach längeren Versuchen ohne die Funkenstrecke zu säubern, die Durchschlagsspannung außer für flüssige Luft kleiner wurde. Nach Säuberung der Funkenstrecke erhielt man wieder die alten Werte. Unter gleichen Bedingungen, also sauberen Funkenstrecken, verhalten sich demnach bei einem Elektrodenabstand von 0,1 mm die Durchschlagsspannungen zueinander wie 1 (Pentan): 1,44 (Paraffinöl): 4,7 (flüssige Luft). Für kurze Betriebszeiten verhielten sich die Strahlungsintensitäten genau so. Bei Dauerbetrieb arbeitete der Hertzsche Oszillator nur in flüssiger Luft konstant, bei Pentan und Paraffinöl war die Strahlungsintensität großen Schwankungen unterworfen, was seine Erklärung in der Verunreinigung der Funkenstrecke durch Kohleniederschlag und in der Erwärmung des Metalls und der damit verbundenen schlechteren Entionisierung der Funkenstrecke findet. Ferner konnte sich wegen der geringen Beweglichkeit des Dielektrikums die Funkenstrecke nicht selbsttätig reinigen. Damit sind auch gleichzeitig die Vorteile der flüssigen Luft gegeben. Die Funkenstrecke bleibt sauber bis auf geringfügige Oxydation, die aber keine Störung hervorruft, sie hält dauernd dieselbe Temperatur, und dazu wird durch die in der Funkenstrecke verdampfende flüssige Luft für gute mechanische Säuberung der Funkenstrecke gesorgt. Man kann außerdem sagen, je schneller eine Funkenstrecke von allen Ladungsträgern befreit ist, desto konstanter und höher muß auch die abgestrahlte Intensität eines Oszillators sein.

c) Abhängigkeit der Intensität vom Leitermaterial

Da das Material der Funkenstrecke nicht ohne Bedeutung für den Oszillator sein wird, sind in dieser Richtung Versuche gemacht worden. Als besonders guter Strahler stellte sich bei Versuchen des Laboratoriums der Telefunken GmbH. Aluminium heraus, wobei immer nur Luft als Dielektrikum benutzt wurde. Doch zeigten mir Versuche, daß auch Magnesium und Wolfram sehr gute Strahler unter gleichen Bedingungen sind. Ein Aluminiumoszillator mit eingelassener Funkenstrecke aus Wolfram bewährte sich ausgezeichnet.

Beobachtet man nun die Strahlungsintensitäten linearer Oszillatoren bei Benutzung von flüssiger Luft als Dielektrikum, so zeigen an sich in Luft und Öl ungünstige Strahler ausgezeichnete Wirkungsweise, was sicher nur auf die gute Kühlung der Funkenstrecke und der damit verbundenen besseren Löschwirkung zurückzuführen ist. An verschiedenen Materialien wurden unter gleichen Bedingungen die Strahlungsintensitäten der Oszillatoren gemessen und die Reihenfolge, nach der Größe der Intensität geordnet, war die folgende: Kupfer, Aluminium, Zink, Zinn, Magnesium, Eisen und Wismut. Man sieht also, daß gerade Kupfer, so ungeeignet wie es in Luft ist, durch die starke Abkühlung der Funkenstrecke alle anderen Metalle übertrifft. Nur bei sehr kleinen Oszillatoren für λ unterhalb 10 cm eignet sich, da die Dicken der Oszillatoren zu klein werden, Wolfram und Platin am besten.

d) Die Dämpfung der Wellen

Durch die bis jetzt beschriebenen Vorversuche ist es möglich geworden, die Strahlungsintensität eines linearen Oszillators erheblich zu steigern.

Die pro Sekunde durch Strahlung verlorene Energie kann man sich formell durch einen Ohmschen Widerstand — den sogenannten Strahlungswiderstand — verursacht denken, der in den Oszillator eingeschaltet zu sein scheint, und so als Energieverzehrer wirkt. Dieser ist für Antennen, deren Länge groß gegenüber der Dicke des Leitermaterials ist,

$$R = 80 \pi^2 \frac{\alpha^2 l^2}{\lambda^2} \Omega^2,$$

wobei l die Antennenlänge bedeutet und λ gegeben ist durch die eingangs erwähnte Beziehung $\lambda = 2l$, wie es für sinusförmige Stromverteilung auf der Antenne bzw. dem Dipol der Fall sein würde, und der Formfaktor $\alpha = 2/\pi$ zu setzen ist. Unter diesen Bedingungen erhält man einen Strahlungswiderstand $R_s = 80 \Omega$. Dieser würde einem Strahlungsdekrement (der \ln zweier aufeinanderfolgender Amplituden einer Schwingung) von etwa 0,2 entsprechen. Es ist also immer die gemessene abgestrahlte Energie — die Intensität — in erster Näherung proportional der durch sie verursachten Dämpfung der Schwingung. Für lineare Oszillatoren unserer Größenordnung wird das Strahlungsdekrement erheblich größer, wie man aus der von Abraham²⁾

1) J. Zenneck, *Drahtlose Telegraphie*, S. 49.

2) M. Abraham, *Wied. Ann.* **66**, S. 435. 1898.

gemachten Berechnung des Strahlungsverlustes linearer Oszillatoren leicht ersehen kann. Ich gebe hier die Beziehung in der in der Technik gebrauchten Form wieder. Es ist

$$\delta_{\Sigma} = \frac{2,44}{\ln \frac{l}{r}} \quad \begin{array}{l} l = \text{Länge} \\ r = \text{Radius.} \end{array}$$

Über die starke Abhängigkeit dieser Dämpfung von der Dicke eines Oszillators geben die von mir nach obiger Formel berechneten Kurven (Fig. 4) einigen Aufschluß. Als Abszisse sind

die berechneten Dekremente aufgetragen, die Ordinaten geben die Radien der einzelnen Oszillatoren wieder. Man kann leicht daraus ersehen, wie für kleiner werdende Längen der Strahlverlust sehr stark mit der Dicke des Oszillators zunimmt. Es kommt also bei den für die Wellenlängenmessung verwandten Oszillatoren darauf an, daß das Verhältnis von Länge zu Dicke immer ein solches ist, daß der Strahlungsverlust nicht zu groß werde, denn dann würde schon vor Ablauf einer Periode alle Energie durch Strahlung verloren gehen. Man würde sonst sicher nicht die Wellenlänge der emittierten Strahlung interferometrisch nachweisen können. Schon bei einem Gesamtdekrement von 0,5 ist alle Energie nach etwa 8 Perioden aufgezehrt. Wie die Versuche zeigen, erhält man noch für Dekrementswerte von 0,8—0,9 durchaus brauchbare Interferometerkurven. Doch ist bei diesen Betrachtungen darauf zu achten, daß die später zu beschreibende Empfangsanordnung eine ganz unempfindliche ist, die keine selektiven Eigenschaften zeigt, d. h. daß das Nachweismittel nicht in Resonanz mit der auftreffenden Welle kommt. Bei Selektivität liegen die Verhältnisse naturgemäß ganz anders.

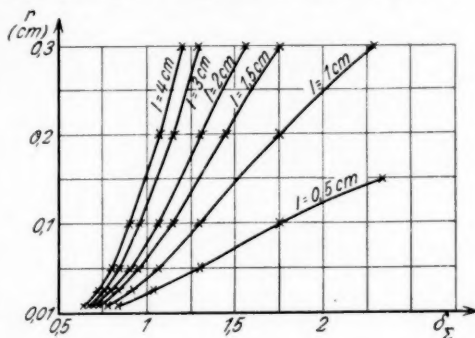


Fig. 4. Abhängigkeit des Strahlungsdekrements vom Radius

den für die Wellenlängenmessung verwandten Oszillatoren darauf an, daß das Verhältnis von Länge zu Dicke immer ein solches ist, daß der Strahlungsverlust nicht zu groß werde, denn dann würde schon vor Ablauf einer Periode alle Energie durch Strahlung verloren gehen. Man würde sonst sicher nicht die Wellenlänge der emittierten Strahlung interferometrisch nachweisen können. Schon bei einem Gesamtdekrement von 0,5 ist alle Energie nach etwa 8 Perioden aufgezehrt. Wie die Versuche zeigen, erhält man noch für Dekrementswerte von 0,8—0,9 durchaus brauchbare Interferometerkurven. Doch ist bei diesen Betrachtungen darauf zu achten, daß die später zu beschreibende Empfangsanordnung eine ganz unempfindliche ist, die keine selektiven Eigenschaften zeigt, d. h. daß das Nachweismittel nicht in Resonanz mit der auftreffenden Welle kommt. Bei Selektivität liegen die Verhältnisse naturgemäß ganz anders.

1) J. Zenneck, Drahtlose Telegraphie, S. 38.

e) Messung der Wellenlängen und Dämpfung

1. Meßanordnung

Im folgenden soll nun die Meßanordnung für die Bestimmung der Wellenlängen der Oszillatoren und gleichzeitig die Dämpfung der Wellen beschrieben werden. Für Wellenlängenmessungen unterhalb 10 cm ist die Methode der Vermessung stehender Wellen an Lecherdrähten nicht mehr anwendbar. Knoten und Bäuche der stehenden Wellen rücken immer dichter aneinander, und außerdem nimmt die Intensität nach kurzen Wellen so stark ab, daß ein genaues Vermessen der Wellenlängen unmöglich ist. Man benutzt daher allgemein in diesem Gebiet eine von Boltzmann¹⁾ angegebene Methode. Ein möglichst weitgehend paralleles Strahlenbündel wird an einem Spiegel reflektiert, dessen Fläche gehäuft ist. Die Hälften des Spiegels können in Richtung der Spiegelnormalen gegeneinander meßbar verschoben werden. Die auf diese Weise

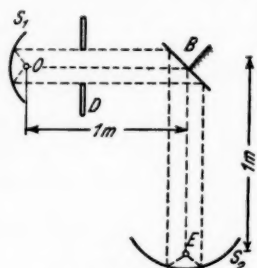


Fig. 5. Meßanordnung

mögliche Veränderung des optischen Weges des einen Strahlenbündels gegen den anderen erzeugt in der Brennebene des Hohlspiegels Interferenzen. Auch Rubens²⁾ hat für dieses Wellenlängengebiet eine sehr schöne Methode der Wellenlängenbestimmung angegeben. Er läßt die Hälfte eines parallelen Strahlenbündels durch ein optisch dichteres Medium von bekanntem Brechungsindex, der in diesem Gebiet aus der Maxwellschen Beziehung $n^2 = \epsilon$ leicht zu errechnen ist, laufen und erzeugt durch Änderung der Schichtdicke des Mediums eine Verlängerung des optischen Weges des einen Bündels gegen das andere. Für genaue Dekrementsbestimmungen ist diese Methode nicht sehr geeignet, weil durch Reflexionsverluste die Messungen verfälscht werden können. Dieser Einwand fällt bei der Boltzmannmethode fort. Deswegen ist diese Methode verwandt worden. Fig. 5 gibt ein Bild des Strahlenganges wieder. Die durch den Oszillator O, der in der Brennnlinie eines zylindrischen Parabolspiegels S_1 angebracht ist, emittierten Wellen gelangen parallel durch den Spalt D von 25 cm Breite

1) L. Boltzmann, Wied. Ann. 40. S. 399. 1890.

2) H. Rubens, Sitzber. preuß. Akad. Wiss., Berlin 1917, S. 556.

und werden am Boltzmannspiegel B in den Brennpunkt eines Paraboloids S_2 von 11 cm Brennweite und einer Öffnung von 60 cm Durchmesser reflektiert. Der Spiegel S_1 hat eine Brennweite von 10 cm und eine Öffnung von 40×40 cm². Das Diaphragma war nötig, um irgendwelche direkte Strahlung zum Empfangshohlspiegel S_2 zu vermeiden. Ein genaues Vermessen des Spaltbildes zeigte der Dämpfung der Wellen entsprechend sehr kleine Beugungsmaxima, die aber nie auf den reflektierenden Spiegel fielen und auch auf keine Weise in den Empfangshohlspiegel gelangen konnten. Weiterhin wäre zu sagen, daß an sich das günstigste optische Verhältnis bei diesen Wellenlängen in einer Spiegelanordnung immer dann vorhanden ist, wenn die Brennweite des Hohlspiegels ein drei Viertel oder das Vierfache der benutzten Wellenlänge beträgt. Dazu wären aber für längere Wellenlängen Spiegeldimensionen nötig gewesen, die im Laboratorium wegen Platzmangel nicht aufzustellen gewesen wären. Auf diese Weise macht sich bei längeren Wellen ein Intensitätsverlust bemerkbar, der sich aber bei den Wellenlängenmessungen nicht als störend erwies.

Die Oszillatoren waren wie folgt im Hohlspiegel angebracht. Um den Hohlspiegel befand sich ein Sperrholzrahmen, auf dessen oberem Brett eine Halterung des eigentlichen Oszillatorträgers angebracht war. Diese konnte durch Schlittenverschiebung und eine Drehvorrichtung den Oszillator immer genau in die Brennnlinie des Hohlspiegels bringen. Der Oszillatorträger (Fig. 6) bestand aus einem Schlitten, der durch einen Dorn in eine Muffe der Haltevorrichtung festgeklemmt werden konnte. Am festen und beweglichen Teil des Schlittens war je eine Pertinaxstange von 25 cm Länge und 1 cm Dicke angebracht, die am unteren Ende Pertinaxscheiben mit verschiedenen, den Dicken Oszillatorhalterung der Oszillatoren entsprechenden Bohrungen trugen. Mit Pertinaxschrauben und Muttern wurden die Scheiben gehalten. Diese Vorrichtung ermöglichte durch Bewegung des Schlittens immer genau die günstigste Funkenlänge des Oszillators einzustellen. Außerdem wurde auf diese Weise vermieden, daß neben dem Oszillator keine Metallteile im Hohlspiegel sich befanden. Auch war es auf diese Weise gut möglich, die Oszillatoren in flüssiger Luft arbeiten zu lassen. Jedes Ankitten von Oszillatoren an irgendein Material war unmöglich, da das Bindemittel bei der Temperatur der flüssigen Luft versagte

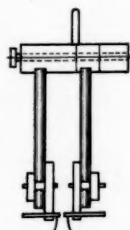


Fig. 6
Oszillatorhalterung

wegen der verschiedenen Wärmeausdehnungskoeffizienten der zu verbindenden Teile. Ferner stand vor dem Hohlspiegel ein kleiner Stelltisch, der ein unversilbertes Dewargefäß von genügendem Ausmaß trug.

Im Empfangshohlspiegel befand sich ein Vakuumthermoelement aus Eisen-Konstantan, welches an ein Hartmann & Braun-Drehspulgalvanometer von 6 Ohm inneren Widerstand und einer Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-8}$ Amp. für 1 mm Ausschlag bei



Fig. 7.
Thermoelement

1 m Skalenabstand angeschlossen war. Alle benutzten Thermoelemente dieser Art (Fig. 7) zeigten keine selektive Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit hing immer nur ab von der Feinheit der Lötstelle. Die in dieser Anordnung erreichten Ausschläge betrugen bis zu 50 cm bei einem Skalenabstand von 4 m für Wellenlängen oberhalb 10 cm. Für die Wellenlängen unterhalb 10 cm war der kleinste Ausschlag 3 cm. Diese an sich unempfindliche Nachweismethode war gewählt worden, um bei der Messung der Wellenlängen und der Absorption dieser Wellen in angeregten Gasen von eventuell auftretenden Resonanzerscheinungen im Empfangssystem unabhängig zu sein.

2. Wellenlängenmessung

In dieser Anordnung wurde nun eine Kurve der Intensitätsveränderung durch schrittweise Verschiebung des einen Spiegels gegen den anderen aufgenommen. Fig. 8 zeigt eine

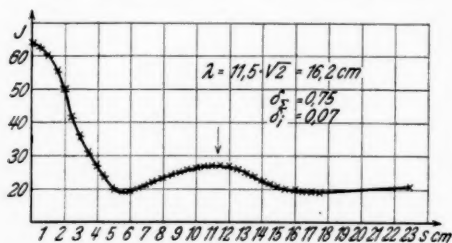


Fig. 8. Interferometerkurve

der Meßkurven für einen Oszillator von 5 cm Gesamtlänge und einer Dicke von 0,4 cm. Jeder Meßpunkt ist ein Mittelwert aus mehreren Messungen, was an sich unnötig ist, da die Oszillatoren sehr kon-

stant strahlen. Als Abszisse ist die Verschiebung des Boltzmannspiegels s und als Ordinate die dabei gemessene Intensität aufgetragen. Die hier gefundene Wellenlänge beträgt

16,2 cm. Für die Wellenlängen der anderen Oszillatoren erhält man entsprechende Kurven.

3. Dämpfungsbestimmung

Berechnet man aus dem Abfall der Intensität beider Maxima das Gesamtdекреment, so erhält man einen Wert:

$$\Sigma \delta = 0,82.$$

An sich ergibt sich ein Wert von 1,64, doch ist zu berücksichtigen, daß Intensitäten gemessen werden, für deren Abfall gilt:

$$I = I_0 e^{-2\delta t}.$$

Das gemessene Dekrement verteilt sich auf das Strahlungsdecrement δ_{Σ} und das innere Dekrement (Joulesches und Funkendekrement) δ_i des Oszillators. Berechnet man nach der Formel von Abraham (S. 327) das Strahlungsdecrement für diesen Oszillator, so ergibt sich ein Wert von 0,75 und es bleibt somit für das innere Dekrement 0,07.

Um die Genauigkeit der Meßanordnung zu prüfen, wurde daraufhin das Gesamtdекреment von Oszillatoren gleicher Länge aber verschiedener Dicke bestimmt. Zunächst zeigt sich ein Unterschied in den Intensitäten, je größer die Dicke des Oszillators war, desto größer war auch die abgestrahlte Energie. Aus den prozentualen Unterschieden der Intensitäten kann man berechnen, wieviel größer bzw. kleiner das der Intensität proportionale Strahlungsdecrement sein muß. Das Ergebnis des Versuches zeigt Fig. 9. Als Abszissen sind die Dicken als Ordinaten die Dekremente aufgetragen. Für den Oszillator der Dicke 0,4 cm ist das theoretische Strahlungsdecrement eingetragen, und aus den Intensitätsunterschieden sind die δ_{Σ} für die beiden anderen Dicken errechnet worden. Man sieht wie genau die Werte mit den theoretisch errechneten übereinstimmen. Zieht man von den auch eingezeichneten Gesamtdekrementen die Strahlungsdekremente ab, so erhält man für jeden Oszillator das dazu gehörige innere Dekrement. Mit zunehmender Dicke fallen diese ab, was auch zu erwarten ist,

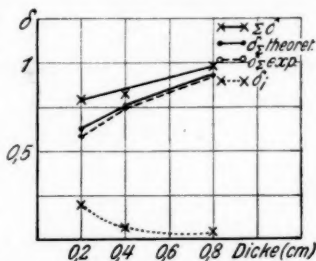


Fig. 9. Gesamtdекреment in Abhängigkeit von der Dicke

weil der für das Joulesche Dekrement maßgebende Widerstand des Oszillators mit wachsender Dicke abnimmt.

Weiter wurde versucht die Größenordnung der Funken-dämpfung zu bestimmen. Bei zwei verschiedenen Funkenlängen (0,1 und 0,15 mm) wurde für einen Oszillator der Länge 5 cm und der Dicke 0,4 cm immer das Gesamtdекреment bestimmt. Der Unterschied dieser gibt, da δ_z und δ_i für ein und denselben Oszillator sich nicht ändern können, ungefähr die Größenordnung des Anstiegs des Funkendekrements. An sich nimmt bei größerer Funkenlänge die Strahlungsintensität ab, was aber auf die schlechtere Entionisierung der Funkenstrecke zurückzuführen ist und keinesfalls auf eine Änderung des

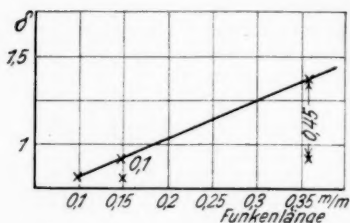


Fig. 10. Funkendekrement

Strahlungsdekrements schließen läßt. Das erhaltene Ergebnis läßt sich jedenfalls in Einklang bringen mit dem Resultat einer Arbeit von Ives¹⁾, der derartige Messungen ausgeführt hat. Das Meßergebnis gibt Fig. 10 wieder. Man kann die erhaltenen Meßpunkte durch eine gerade Linie verbinden, da bekanntermaßen das Funkendekrement ein lineares ist. Setzt man die

Gerade bis zu einer Funkenlänge von 0,36 mm fort, so erhält man ziemlich genau den von Ives gemessenen Anstieg zwischen den Funkenlängen 0,15 und 0,36 mm, der bei ihm 0,46 betrug, während das für meine Messung gegebene Resultat 0,45 wäre. Einfügen möchte ich hier einen Versuch, der die Möglichkeit zeigt, einen Resonator mit einem Oszillator zu koppeln. Bei dieser Kopplung eines Oszillators mit einem Resonator scheinen ähnliche Dinge vor sich zu gehen wie sie beim Löschfunkensender ausgenutzt werden. Verschiebt man den linearen Oszillator aus der Brennnlinie des Hohlspiegels, mißt die kleiner gewordene Intensität und bringt man dann einen Metallstab gleicher Dimension in der Brennnlinie des Hohlspiegels an, so kann eine deutliche Zunahme der Strahlungsintensität beobachtet werden (Zunahme etwa 20%). Das günstigste Kopplungsverhältnis liegt augenscheinlich in einem Abstand einer Viertelwellenlänge.

1) H. E. Ives, *Phys. Rev.* **31**. S. 202. 1910.

Zum Schlusse dieses Teiles sei noch eine Tabelle gebracht mit Angaben über Wellenlängen usw. der benutzten Oszillatoren sowie eine Zusammenstellung von Werten aus älteren Arbeiten.

Material	l cm	r cm	l/r	λ_{cm}	λ/l	$\Sigma \delta$	δ_{Σ}	δ_i
Cu	10	0,4	25	31,02	3,1	0,81	0,75	0,06
Cu	9	0,4	22,5	28,2	3,13	0,828	0,785	0,043
Cu	8	0,4	20	25,38	3,17	0,848	0,82	0,028
Cu	7,5	0,2	37,5	22,5	3	0,751	0,67	0,081
Cu	6,5	0,2	32,5	21,85	3,36	0,780	0,705	0,085
Cu	5	0,2	25	16,2	3,04	0,82	0,75	0,07
Cu	4	0,2	20	15,5	3,87	0,842	0,82	0,022
Cu	3,3	0,1	33	10,87	3,3	0,8	0,705	0,095
Cu	2,5	0,1	25	9,16	3,66	0,798	0,75	0,048
Cu	3	0,1	30	7,75	2,58	0,8	0,72	0,08
Cu	1,4	0,025	56	3,52	2,5	0,76	0,615	0,145
Pt	1,5	0,037	40	4,23	2,88	0,89	0,66	0,23
Pt	1	0,037	26,6	2,82	2,82	0,89	0,74	0,15
Pt	0,6	0,025	24	1,83	3,05	0,94	0,76	0,18

λ_{cm}	l/r	δ_{Σ} theoret.	λ/l	Beobachter	Material
2,7	40	0,66	2,7	Nichols und Tear ¹⁾	W
2,16	26,4	0,75	3,3	" " "	W
0,42	6,8	1,3	4,9	" " "	W
0,19	3,2	2,05	4,8	" " "	W
0,18	3,2	2,05	4,5	" " "	W
1,1	16	0,89	2,8	" " "	W
0,84	11,2	0,98	3	" " "	W
1,62	18	0,85	3,6	" Moebius ²⁾	Pt
0,7	8	1,21	3,5	"	Pt

Bei allen Wellen ist praktisch das Gesamtdекреment immer dasselbe, was im wesentlichen mit dem Verhältnis von Länge zum Radius des Oszillators zusammenzuhängen scheint. Jedenfalls sind nach diesem Gesichtspunkt die Oszillatoren gebaut worden, weil man zum mindesten dadurch das Strahlungsdecrement der Oszillatoren gleichmäßig halten konnte. Für die Absorptionsmessungen sollte jedenfalls auf diese Weise erreicht werden, daß die zur Absorption gebrachten Wellen immer gleich gedämpft waren. Das Verhältnis von $\lambda:l$ ist nie 2, sondern schwankt zwischen 2,5 und 3,8. Der Wert 2 ist auch nur zu erwarten für Oszillatoren, deren Länge sehr groß gegen die

1) E. F. Nichols u. J. D. Tear, a. a. O.

2) W. Moebius, Ann. d. Phys. 62, 66. S. 501. 1920.

Dicke ist. Nichols und Tear erhalten sogar Werte von 2,7—4,9, wobei für die großen Werte die Länge der Oszillatoren nur sehr wenig größer ist als ihre Dicke. Wie weit diese Ergebnisse mit verschiedenartiger Änderung von Selbstinduktion und Kapazität bei Übergängen zu anderen Dimensionen der Oszillatoren zusammenhängt, ist nicht zu übersehen.

II. Absorptionsmessungen in angeregten Gasen

a) Meßanordnung

Bei den Absorptionsmessungen ist eine von den allgemein üblichen Methoden abweichende benutzt worden.

Man wählt sonst Anordnungen, die das parallele Strahlenbündel durch das absorbierende Medium schicken, um dann hinter dem Medium am Nachweismittel den Effekt zu erhalten.

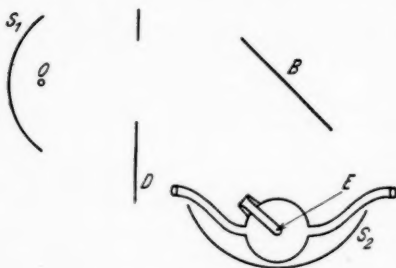


Fig. 11. Meßanordnung

Das Wesentliche der hier benutzten Methode besteht darin, daß das Nachweismittel sich mitten im absorbierenden Medium befindet, wie Fig. 11 zeigt. Das im Hohlspiegel S_1 parallel gemachte Strahlenbündel geht durch den Spalt D und wird durch den Spiegel B auf das Thermoelement E , welches sich

in der Brennebene des Hohlspiegels S_2 befindet, fokussiert. Das Absorptionsgefäß, ein Glasballon von 20 cm Durchmesser, ist so im Hohlspiegel S_2 angebracht, daß sein Mittelpunkt genau in die Brennebene des Hohlspiegels fällt. Der Glasballon ist mit einer Einstülpung von 6 cm Weite und 12,5 cm Tiefe versehen. Diese Einstülpung ermöglicht, das Thermoelement, welches durch Watte gegen direkte Wärmeeinwirkung der Entladung geschützt war, genau in die Brennebene des Hohlspiegels zu bringen. Diese Anordnung wurde gewählt, um weitgehendst frei zu werden von der im Raum immer vorhandenen falschen Strahlung elektrischer Wellen, die durch Reflexion und Anregung von im Zimmer vorhandenen Metallteilen entsteht. Weiterhin müßte man, um eine definierte absorbierende Schicht zu haben, einen parallel-

wandigen Glastrog benutzen, bei dem es aber schwer wäre, eine gleichmäßige Füllung mit angeregtem Gas zu erreichen. Außerdem würde ein derartiger Glastrog wegen der aufgetragenen Fenster vakuumtechnisch Schwierigkeiten machen, was bei einem Glasballon fortfallen würde; dafür ist aber hier der Nachteil vorhanden, genauere Aussagen über die Schichtdicke des Mediums machen zu können. In unserem Fall kann man mit Berücksichtigung der Ansatzstutzen am Ballon die Schichtdicke mit etwa 14 cm annehmen.

b) Das Entladungsrohr

Um bei den Messungen dauernd reines Gas im Absorptionstrog zur Verfügung zu haben, wurde mit strömenden

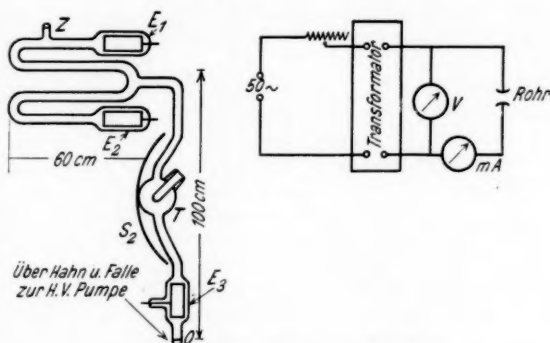


Fig. 12. Entladungsrohr und Anregung

Gasen gearbeitet. Außerdem ist bei der Herstellung atomaren Wasserstoffs durch Glimmentladung wegen der äußerst lebhaften Rekombination des durch die Entladung dissoziierten Wasserstoffs das Arbeiten mit strömendem Gas Bedingung. Die Herstellung und Anregung des atomaren Wasserstoffs erfolgte in der üblichen Weise, wie sie Wood¹⁾ angegeben hat. Fig. 12 gibt ein Bild des benutzten Entladungsrohrs. Bei Z wird das Gas zugeführt und bei O mit Hilfe einer dreistufigen Stahlpumpe nach Gaede ins Vorvakuum abgesaugt. Das eigentliche Entladungsrohr enthält zwei Aluminiumelektroden E_1 und E_2 von 20 cm Länge, 5,5 cm lichter Weite und 0,15 cm Wandstärke. Die Hilfselektrode E_3 ist 15 cm lang.

1) R. W. Wood, Phil. Mag. 42. S. 729. 1921.

Angeregt wurden die Gase durch einen mit 220 Volt 50 ~ Wechselstrom betriebenen Hochspannungstransformator, der bis 6000 Volt lieferte und bis zu 10kW belastbar war, nach der in Fig. 12 angegebenen Schaltung.

c) Herstellung eines konstanten Gasstromes

Um eine konstante Entladung im Rohr aufrecht zu erhalten, ist es unbedingt nötig, genau die gleiche Menge Gas der Apparatur zuzuführen, die durch die Pumpe wieder abgesaugt wird. Dazu ist es nötig, ein geeignetes Ventil zu finden. Das in Fig. 13 gezeigte Ventil genügt den gewünschten Anforderungen. Das von der Bombe gelieferte Gas gelangt

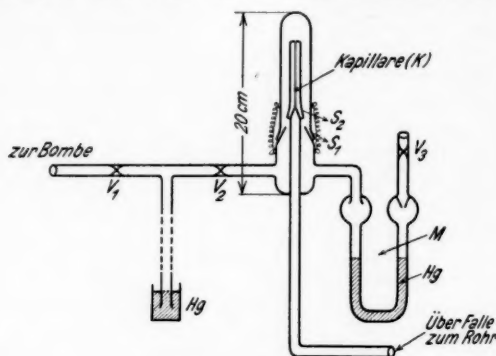


Fig. 13. Reguliertventil

durch den Hahn V_1 mit einem Druck, der gerade ausreicht, um aus einem 80 cm langen in Hg tauchenden Glasrohr, eine Art Grobventil, ganz geringe Gasmengen bei geschlossenem V_2 in die Atmosphäre abströmen zu lassen. Wird der Hahn V_2 ein wenig geöffnet, so strömt das Gas in die Vorkammer des eigentlichen Reguliertventils. Der Schliff S_1 , durch zwei Spiralfedern genügend gesichert, dient zum Öffnen des Ventils, um die im Schliff S_2 eingekittete Kapillare K nach Bedarf zu wechseln. Mit Hilfe der Kapillare und einem Manometer M , welches an die Vorkammer angeschlossen ist, kann der Gasstrom sehr konstant gehalten werden. Bei den Versuchen mit den verschiedenen Gasen zeigte sich, daß immer die gleiche Kapillare benutzt werden konnte, da man mit Hilfe des Manometers in der Lage war, den Druck nach Bedarf auf der an die Atmosphäre grenzenden Seite — gegen diese durch das

Ventil V_3 abgeschlossen — durch hindurchperlegendes Gas so zu regulieren, daß die Gasdruckdifferenz an den Enden der Kapillare groß genug war, um den benötigten Druck im Entladungsrohr aufrecht zu erhalten. Bevor das Gas in das Entladungsrohr trat, passierte es noch eine Ausfrierfalle. Alle Versuche wurden bei einem Gasdruck von etwa 0,5 mm Hg ausgeführt.

d) Herstellung der Gase und ihre Entladungsform

Der bei den Versuchen benutzte *Wasserstoff* wurde einer Bombe entnommen. Der an sich im Bombenwasserstoff vorhandene Sauerstoff wurde nicht entfernt, da Sauerstoff¹⁾ bekanntermaßen die Rekombination des atomaren Wasserstoffs an unsauberen Glaswänden verhindert, und man auf diese Weise auf übertriebene Sauberhaltung der Glasapparatur, die vor Gebrauch mit verdünnter Flußsäure gesäubert war, nicht zu achten braucht.

Läßt man die Entladung durch das so vorbehandelte Gas gehen, so kann man eine stark rotleuchtende Glimmentladung beobachten, die auch im Absorptionstrog, der bei dem benutzten Druck gleichmäßig mit dem leuchtenden Gas gefüllt war, sehr intensiv die Linien H_α , H_β , H_γ auf dunklem Untergrund in einem Taschenspektroskop zeigte.

Der zu den Messungen benötigte *Sauerstoff* wurde ebenfalls einer Bombe entnommen. Der Bombensauerstoff wurde aber in einer Ausfrierfalle in genügender Menge kondensiert und dann die Bombe abgestellt. Der auf diese Weise gewonnene reine Sauerstoff verdampfte dann in die Apparatur. Der Druck des bei der Temperatur der flüssigen Luft verdampfenden Sauerstoffs (etwa 30 cm Hg) ist hoch genug, um den im Entladungsrohr benötigten Druck von 0,5 mm Hg dauernd aufrecht zu erhalten.

Die Entladung war immer von einem starken grünen Nachleuchten begleitet, dessen Spektrum kontinuierlich vom Roten bis ins Blaue reichte. Nach Abschalten der anregenden Spannung konnte trotz des Absaugens das Leuchten noch etwa 15 Sek. beobachtet werden. Legte man die Entladung zwischen die Elektroden E_1 und E_2 , so füllte sich der Absorptionstrog mit dem nachleuchtenden Gas. Außerdem kannte man, wenn die anregende Spannung an die Elektroden $E_{1,2}$ und E_3 gelegt wurde, während die Entladung durch den Ab-

1) K. F. Bonhöffer, *Ergebnisse der exakten Naturw.* 6. S. 207; V. von Keussler, *Ann. d. Phys.* [5] 7. S. 225. 1930.

sorptionsballon ging, das grüne Leuchten gut beobachten, da die eigentliche Entladung mitten durch den Ballon sich fortsetzte. Stellte man den Hahn V_2 (Fig. 13) ab, so zeigte sich mit kleiner werdendem Druck eine Verringerung der Intensität des Nachleuchtens, das gerade bei dem benutzten Druck seine größte Intensität aufwies. Dieser Effekt trat nur auf, wenn das Rohr vorher mit Wasserstoff gearbeitet hatte. Man kann daraus schließen, daß die Wasserstoffverunreinigung dieses Phänomen begünstigt. Es handelt sich scheinbar, nach dem Spektrum zu urteilen, um nachleuchtenden Ozon, wie Herzberg¹⁾ ihn dargestellt hat, der hier unter einfacheren Versuchsbedingungen sich zeigt.

Bei *Stickstoff* trat ein derartiges Nachleuchten nicht auf. Der Bombenstickstoff wurde ohne Vorbehandlung in die Apparatur eingelassen. Durch die Anregung erhielt man ein intensives goldgelbes Leuchten.

e) Absorptionsmessungen

Die Absorptionsmessungen wurden in der unter Fig. 11 gezeigten Anordnung ausgeführt. Diese konnten durch das regelmäßige Arbeiten — auch bei Dauerbetrieb — der Oszillatoren und des Entladungsrohres auf einfachste Weise ausgeführt werden. Das konstante Arbeiten der Oszillatoren ist in Teil I dieser Arbeit hervorgehoben. Die Kontrolle der Entladung war erstens ermöglicht durch die in Fig. 12 eingeschalteten Meßinstrumente, da ein Schwanken des Gasdrucks sich an diesen bemerkbar gemacht hätte, und das Manometer am Regulierventil der Gaszuführung. Wenn das Manometer ruhig stand, was leicht zu erreichen war, zeigten auch Hochspannungsvoltmeter und Milliamperemeter keine Schwankungen. Gemessen wurde die Absorption in der Weise, daß zunächst die Strahlungsintensität des Oszillators I_0 festgestellt wurde, dann wurde die Anregung des Gases eingeschaltet, dabei ging der Ausschlag um den Betrag $I_0 - I$ zurück. Man erhält dann die Absorption in Prozent aus

$$A = \frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100.$$

Alle Absorptionsmessungen wurden bei einer Entladestromstärke von 560 mA und je nach Art des Gases bei einem Spannungsabfall am Rohr von 1100 Volt bei H_2 , 1200 Volt bei N_2 und 1300 Volt bei O_2 ausgeführt (Effektivwerte). Im

1) G. Herzberg, *Z. f. Phys.* **46**. 878. 1928.

Rohr entspricht dies einer Stromdichte von 80 mA pro Quadratcentimeter. Die mittlere Stromdichte im eigentlichen Absorptionstrog beträgt etwa 3 mA pro Quadratcentimeter (Effektivwerte). Eine höhere Belastung des Rohres war wegen der

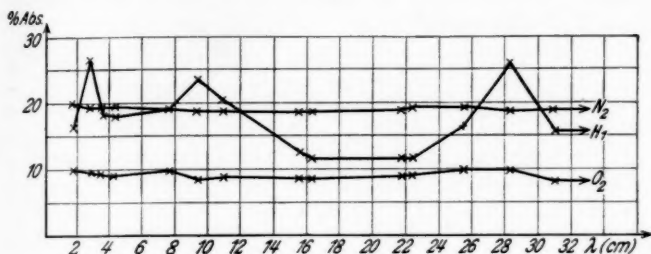


Fig. 14. Prozentuale Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Elektrodeneinschmelzungen nicht möglich. Es wurde nun zunächst für alle in Teil I angeführten 14 Oszillatoren die Absorptionsmessungen in angeregtem atomaren Wasserstoff ausgeführt. Hierbei zeigten sich die in Fig. 14 zu sehenden

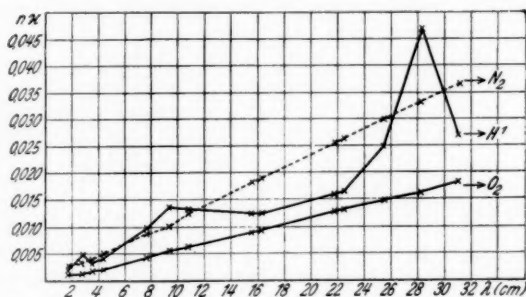


Fig. 15. Absorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge

Unterschiede in der prozentualen Absorption. Sämtliche Meßpunkte sind Mittelwerte aus 8—10 Messungen. Danach wurden zum Vergleich dieselben Messungen für Sauerstoff und Stickstoff in Anregung ausgeführt. Hier zeigten sich keine Unterschiede, wie aus den Meßkurven zu ersehen ist. Die Kurven geben ein Bild der prozentualen Absorption in Abhängigkeit von der eingestrahnten Wellenlänge. Der beim Sauerstoff

auftretende nachleuchtende Ozon absorbierte nicht. Sämtliche erhaltenen Kurven waren reproduzierbar.

In Fig. 15 ist die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenlänge aufgetragen. Sie errechnet sich aus:

$$n\kappa = \ln \frac{I_0}{I} \frac{\lambda}{4\pi d}.$$

Die sich hieraus errechnenden Werte sind nicht exakt, da für die Schichtdicke d der auf S. 335 angegebene ungefähre Wert eingesetzt ist. Zu einer quantitativen Ausbeute soll aber die Diskussion dieser Kurven, die später erfolgt, nicht führen. Es soll nur rein qualitativ die kontinuierliche Absorption besprochen werden.

Die gemessenen Absorptionswerte gibt die folgende Tabelle zahlenmäßig wieder:

λ (cm)	H			O ₂			N ₂		
	cm Skt.		$\frac{I_0 - I}{I_0} = A$ %	cm Skt.		$\frac{I_0 - I}{I_0} = A$ %	cm Skt.		$\frac{I_0 - I}{I_0} = A$ %
	I_0	$I_0 - I$		I_0	$I_0 - I$		I_0	$I_0 - I$	
31	3,9	0,6	$15,1 \pm 1$	6,2	0,5	$8,1 \pm 0,6$	4,6	0,85	$18,5 \pm 1,1$
28,2	5,7	1,5	$26,3 \pm 1,3$	6,9	0,67	$9,7 \pm 0,6$	3,9	0,71	$18,2 \pm 0,9$
25,4	3,7	0,6	$16,2 \pm 1,3$	5	0,5	$10 \pm 0,6$	4,2	0,8	19 ± 1
22,5	3,4	0,4	$11,8 \pm 1,2$	5,1	0,45	$8,8 \pm 0,7$	5,1	1	$19,6 \pm 1,3$
21,8	4,2	0,5	$11,9 \pm 1$	5,4	0,47	$8,7 \pm 0,5$	3,6	0,66	$18,3 \pm 1,3$
16,2	2,4	0,27	$11,5 \pm 0,8$	3,4	0,28	$8,3 \pm 0,6$	2,7	0,5	$18,5 \pm 1,3$
15,5	2,8	0,35	$12,5 \pm 0,8$	3,6	0,3	$8,3 \pm 0,6$	3,7	0,66	$18 \pm 1,1$
10,9	4,4	0,9	$20,5 \pm 1$	3,1	0,27	$8,7 \pm 0,8$	5,55	1,05	$18,9 \pm 1$
9,16	2,4	0,55	23 ± 1	3,4	0,28	$8,2 \pm 0,7$	2,7	0,5	$18,5 \pm 0,8$
7,75	1,6	0,31	$19 \pm 1,1$	3,4	0,33	$9,7 \pm 0,8$	3,46	0,66	$19 \pm 1,1$
3,52	1,1	0,2	$18,2 \pm 2$	1,6	0,15	$9,4 \pm 0,9$	2,1	0,4	$19 \pm 0,9$
4,23	0,9	0,16	$17,7 \pm 1,8$	1,7	0,15	$8,8 \pm 1$	1,2	0,23	$19,2 \pm 1,5$
2,82	0,9	0,24	$26,6 \pm 2,8$	1,3	0,12	$9,2 \pm 1$	1,2	0,23	$19,2 \pm 1,5$
1,83	0,6	0,1	$16,6 \pm 1,5$	1,1	0,1	$9,1 \pm 0,9$	1,0	0,2	$20 \pm 1,8$

Die in obiger Tabelle angegebenen Werte für I_0 und $I_0 - I$ sind Mittelwerte der einzelnen Intensitätsmessungen für jeden Oszillator. Die Abweichungen der einzelnen I_0 in den Horizontalreihen sind nicht verursacht durch inkonstante Strahlung während der Messung, sondern sie ergeben sich daraus, daß die Absorptionsmessung bei verschiedenen Strahlungsintensitäten ausgeführt wurde, wobei sich immer wieder die gleiche prozentuale Absorption ergab, die um den unter A angegebenen Mittelwert der prozentualen Absorption entsprechend der Fehlergrenze schwankt. Es mußte bei ver-

schiedenen Intensitäten gemessen werden, weil die Strahlungsintensität der Oszillatoren nach kurzen Wellen hin abnimmt, wie aus den Vertikalreihen zu ersehen ist. Man erhält also zusammenfassend folgendes Ergebnis: Angeregter atomarer Wasserstoff scheint in der Nähe von 28,2, 9,16 und 2,8 cm Resonanzstellen zu besitzen. Die Kurven für angeregten Sauerstoff und Stickstoff zeigen keine derartigen Unterschiede.

f) Deutung der Ergebnisse

Bei Betrachtung der Absorptionskurven zeigt sich, daß, abgesehen von den selektiven Maximas in der Absorption des angeregten atomaren Wasserstoffs ein Anwachsen der Absorption nach längeren Wellen hin auftritt. Besonders deutlich wird dieser Vorgang in den Kurven (Fig. 15, S. 339), die die Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge wiedergeben. Eine derartige kontinuierliche Absorption in angeregten Gasen kommt durch Abgabe eingestrahelter Energien an Elektronen im Gas zustande. Trifft eine elektromagnetische Welle im angeregten Gas auf freie Elektronen, so werden diese zum Schwingen angeregt. Dadurch wird einmal ein Streuprozeß verursacht, ferner tritt eine reine Absorption auf, die durch Stöße der schwingenden Elektronen eine Erhöhung der Temperatur des angeregten Gases zur Folge hat, zuletzt bedingen die mitschwingenden Elektronen einen Brechungsindex kleiner als 1, der bei hohen Dichten der Elektronen Totalreflexion erwarten läßt. Stewart¹⁾ und Dänzer²⁾ geben für eine derartige Absorption eine Formel an, die ein Anwachsen der Absorption mit der Wellenlänge fordert. Nach Dänzer ist der Absorptionskoeffizient

$$\mu = \frac{1}{2\pi c^3} \frac{Ne^3}{m} Z \lambda^2,$$

hierin bedeutet N die Anzahl der Elektronen, Z die Stoßzahl der Elektronen. Es muß also ein Anwachsen von μ mit λ^2 erwartet werden. Ein Anstieg mit λ^2 ist aus unseren Kurven nicht zu ersehen, doch verlaufen sie in ähnlicher Weise wie die von Hasselbeck³⁾ gemessenen Kurven. Dieser untersucht die Absorption eines angeregten Neon-Heliumgemisches in Abhängigkeit von der eingestrahlenen Frequenz und findet kein Übereinstimmen im Sinne der Theorie. Auch Stewart behandelt den Fall der Absorption in ionisierten Gasen. Er

1) J. Q. Stewart, Phys. Rev. **22**, S. 324. 1923.

2) H. Dänzer, a. a. O.

3) W. Hasselbeck, a. a. O.

erhält für den der eingestrahlten Energie I entnommenen Energiebetrag durch ein Elektron einen Ausdruck von der Form:

$$s = \left(\frac{8\pi e^4}{3m^2 c^4} + \frac{2e^2 r \lambda^2}{\pi m c^3} \right) I. \quad (r = \text{Stoßzahl})$$

Der erste Summand gibt die von der Wellenlänge unabhängige Streuung an den freien Elektronen wieder. Der zweite Summand fordert für die Absorption durch mitschwingende Elektronen einen Anstieg mit λ^2 . Daß diese Theorien, die ohne elastische Bindung der Elektronen rechnen, ein genaues Bild der experimentellen Befunde geben können, ist nicht zu erwarten. Man kann aber sehen, daß ein Absorptionsanstieg zu längeren Wellen hin erklärbar ist. Entsprechend der Elektronegativität des Sauerstoffs liegt seine Absorptionskurve unterhalb der von Wasserstoff und Stickstoff.

Es soll versucht werden, nun die Stellen selektiver Absorption zu deuten. Man könnte veranlaßt sein, diese Resonanzstellen den von Langmuir und Tonks¹⁾ angegebenen Plasmaschwingungen, d. h. Elektronen- und Ionenschwingungen in Gasentladungen zuzuschreiben. Die oben genannten Autoren geben für die von den langsamen Ionen nicht beeinflussten Elektronenschwingungen eine Frequenz

$$\nu_e = \sqrt{\frac{N e^2}{\pi m}}$$

an, und für die kurzwelligeren unter den Ionenschwingungen

$$\nu_p = \nu_e \sqrt{\frac{m_e}{m_p}}.$$

Hieraus ist zu ersehen, daß diese Frequenzen stark abhängig von der Dichte der Elektronen sind. Die Beobachtungen der oben genannten Autoren konnten erweisen, daß bei geringer Änderung der Stromstärke eine beobachtete Eigenfrequenz sofort verschwand und entsprechend der Änderung der Elektronendichte andere Eigenfrequenzen auftraten. In Fig. 16 kann eine Kurvenschar gezeigt werden, die gerade die Abhängigkeit unserer Absorption von der Entladestromstärke zeigen soll. Man sieht in keiner Weise eine Beeinflussung der selektiven Maxima, die bei einer Auftragung der prozentualen Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge immer an den gleichen Stellen bleiben würden.

1) I. Langmuir u. L. Tonks, *Phys. Rev.* **33**. S. 195, 990. 1929; **34**. S. 879. 1930; **37**. S. 1458. 1931; L. Tonks, *Phys. Rev.* **38**. S. 1219. 1931.

Man könnte daher veranlaßt sein, diese Maxima der Absorption im Sinne der eingangs der Arbeit angegebenen hypothetisch möglichen Elektronenübergänge innerhalb der Feinstruktur von H_α zu deuten. Zum mindesten spricht die Unabhängigkeit der Maxima von der Stromstärke stark für ein Auftreten von Eigenfrequenzen in den Atomen des angeregten Gases. Es könnten

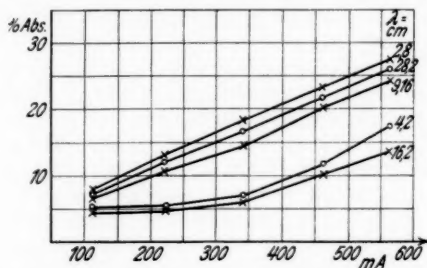


Fig. 16. Prozentuale Absorption bei verschiedenen Wellenlängen in Abhängigkeit von der Entladestromstärke

also diese Eigenfrequenzen den in Fig. 17 im Termschema eingezeichneten Übergängen in der H_α Feinstruktur entsprechen. Die Absorption in den Resonanzstellen sieht sehr groß aus.

Man kann aber wohl sagen, daß, bedingt durch die Versuchsanordnung, eine vorgetäuschte Absorption diese verstärken könnte. An Stellen anomaler Dispersion nimmt der Brechungsindex große Werte an, und dadurch wird das parallele Strahlenbündel beim Passieren der mit dem angeregten Gas gefüllten Kugel, die eine Linse darstellt, stark konvergent bzw. divergent. Dadurch rückt das Bild der Strahlungsquelle, das genau auf das Thermolement eingestellt war, von der Lötstelle weg, wodurch eine Intensitätsänderung vorgetäuscht wird, die als Absorption gemessen erscheint. Da es keine Möglichkeit gibt, Absorptionseffekt und Brechungseffekt zu trennen, kann eine quantitative Aussage, die eine theoretische Deutung zulassen würde, vorläufig nicht gemacht werden.

Es besteht also eine gewisse Wahrscheinlichkeit, den Absorptionseffekt in der zuletzt genannten Richtung zu deuten.

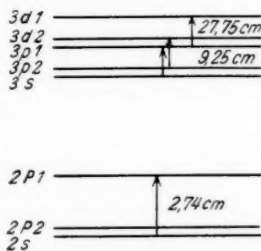


Fig. 17.
Termschema

Eine Erklärung des Ergebnisses durch Auftreten von Langmuir und Tonks-Plasmaschwingungen kommt jedenfalls kaum in Frage. Und solange noch keine andere Erklärungsmöglichkeit zur Verfügung steht, kann man den erhaltenen Effekt noch am ehesten als ein Auftreten von Eigenfrequenzen im angeregten atomaren H ansprechen.

Am Schluß der Arbeit möchte ich noch ganz besonders Hrn. Dr. H. Klumb für die Anregung zu dieser Arbeit und für sein stetig förderndes Interesse an ihr danken. Für die Überlassung von Institutsmitteln bin ich Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Nernst zu großem Dank verpflichtet. Es ist mir angenehme Pflicht, den Herren Professoren Wehnelt und P. Pringsheim für ihr häufig gezeigtes Interesse an der Arbeit zu danken. Durch freundlichen Rat und Kritik bin ich durch Hrn. Prof. Grotrian sehr gefördert worden, wofür ich ihm an dieser Stelle meinen besonderen Dank ausspreche.

(Eingegangen 15. Juli 1932)

Untersuchungen über die zirkuläre Polarisation der Ramanlinien. II

Von W. Hanle

Kürzlich wurde von dem Verf.¹⁾ über eine Methode zur Untersuchung der zirkulären Polarisation der Ramanstreuung berichtet. Diese Versuche wurden unterdessen auf eine große Zahl organischer und anorganischer Substanzen ausgedehnt, mit dem Zweck, zunächst einmal ein reichhaltiges Material über die Polarisation der Ramanlinien verschiedenster Substanzen zu sammeln. Es ist zu hoffen, daß solche ausgedehnte Beobachtungen einmal dazu dienen werden, die beobachteten Ramanlinien den Schwingungen der Moleküle zuzuordnen. Denn tatsächlich sind uns zwar heute die Ramanspektren fast aller einigermaßen zugänglichen Verbindungen bekannt, wir sind aber noch weit davon entfernt, die einzelnen Schwingungsfrequenzen bestimmten Molekülschwingungen zuordnen zu können, wenn auch die vergleichenden Gegenüberstellungen der Ramanspektren ähnlich gebauter Moleküle manche Gesichtspunkte für die Zuordnung ergeben haben.

Die Polarisation der Ramanlinien gibt nun ein wichtiges Merkmal der betreffenden Molekülschwingungen, wie Placzek²⁾ zuerst gezeigt hat. Bei linear polarisierter Einstrahlung ist allerdings eine quantitative Messung des Polarisationsgrades nötig. Da dies ziemlich mühsam ist, sind erst an wenigen Substanzen solche Messungen durchgeführt worden. Bis zu einem gewissen Grad kann nun die *quantitative* Messung des Polarisationsgrades bei *linear polarisierter* Einstrahlung durch eine *qualitative* Beobachtung der Zirkulärpolarisation bei *zirkular polarisierter* Einstrahlung ersetzt werden. Über solche Beobachtung soll im folgenden berichtet werden.

Die Intensität einer Ramanlinie ist durch die Änderung der Polarisierbarkeit mit den Koordinaten während der Schwingung gegeben, die Polarisation durch die Symmetrie dieser Änderung der Polarisierbarkeit [durch die Änderung der Anisotropie].²⁾

1) W. Hanle, Ann. d. Phys. [5] 11. S. 885. 1931. Vgl. auch R. Bär, Naturw. 19. S. 463. 1931; Helv. Phys. Acta 4. S. 131. 1931.

2) G. Placzek, Leipziger Vorträge 1931.

Ist bei zirkularer Einstrahlung das Streulicht *richtig zirkular polarisiert*¹⁾, so ist bei linear polarisierter Einstrahlung die Ramanstreuung vollständig polarisiert, und dies bedeutet, daß die Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung kugelsymmetrisch ist. Ist die Ramanstreuung bei zirkular polarisierter Einstrahlung unpolarisiert, so ist bei linear polarisierter Einstrahlung der *Depolarisationsgrad*²⁾ $1/3$ und das bedeutet, daß die Änderung der Polarisierbarkeit und die Änderung der Anisotropie des Moleküls während der Schwingung gleich stark sind. Ist die Ramanstreuung bei zirkularer Einstrahlung *verkehrt zirkular polarisiert*¹⁾, so ist der Depolarisationsgrad bei linear polarisierter Einstrahlung größer als $1/3$ und dies bedeutet, daß sich die Polarisierbarkeit des Moleküls während der Schwingung in verschiedenen Richtungen in verschiedenem Sinn ändert. Ist die Ramanstreuung bei zirkular polarisierter Einstrahlung sehr stark verkehrt zirkular polarisiert (Verhältnis des verkehrt zirkularen Anteils zum richtig zirkularen Anteil wie 6:1), so ist der Depolarisationsgrad bei linearer Einstrahlung $3/4$; in diesem Fall ist die betreffende Molekülschwingung entweder entartet³⁾ oder antisymmetrisch zu irgendeinem Symmetrieelement.³⁾

Kennt man also den Polarisationsgrad einer Ramanlinie bei linear polarisierter Einstrahlung oder den Sinn der Zirkularpolarisation bei zirkular polarisierter Einstrahlung so wird die Zuordnung dieser Linie zu einer Molekülschwingung wesentlich erleichtert.³⁾ Vergleicht man ferner die zirkulare Polarisation von Linien ähnlicher Wellenlänge bei verschiedenen Substanzen, so sieht man, ob diesen Ramanlinien immer die gleiche Schwingungsform zukommt.

Im ersten Teil der Arbeit wurde schon über die Beobachtungen der Zirkularpolarisation an Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol, Amylalkohol, Benzol und Toluol berichtet. Im folgenden werden die Resultate für

1) Wird parallel oder entgegengesetzt zur Einstrahlrichtung beobachtet, so sind, wie in Teil I gezeigt wurde, die Ramanlinien wieder zirkular polarisiert; und zwar zeigt ein Teil den gleichen Drehsinn der Zirkularpolarisation wie das Primärlicht („richtige Zirkularpolarisation“), ein Teil den entgegengesetzten Drehsinn („verkehrte Zirkularpolarisation“).

2) Wird etwa in der X-Richtung mit linear polarisiertem Licht (elektrischer Vektor parallel zur Z-Richtung) eingestrahlt und in der Y-Richtung beobachtet, so versteht man unter dem „Depolarisationsgrad“ das Verhältnis des in der YX-Ebene schwingenden Anteils der Streustrahlung zu dem in der YZ-Ebene schwingenden Anteil.

3) Vgl. G. Placzek, a. a. O.

Xylol, Monochlorbenzol, Benzaldehyd, Trichloräthan, Acetylen-tetrachlorid sowie Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Salpetersäure und Schwefelsäure zusammengestellt.

1. Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$. Untersucht wurde ein Gemisch aller drei Isomere von nicht genau bekannter Zusammensetzung (etwa 60% meta-Xylol und je 10—25% ortho- und para-Xylol). Da der hier benutzte Spektralapparat nur eine kleine Dispersion hatte (in dem benutzten Spektralbereich etwa 100 Å pro Millimeter), überdeckten sich oft ortho-, meta- und para-Linien. Doch kann man annehmen, daß die Linien verschiedener Isomere gleich polarisiert sind. Eine genaue Untersuchung mit größerer

Tabelle 1
Xylol $C_6H_4(CH_3)_2$

<i>J</i>	$\Delta\nu$	Isomer	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.
1	214	m	v	1
$\frac{1}{2}$	303	m	}	1
3	309	p		
3	532	m	r	3
0	540	p	u	1
2	642	p	r	1
4	728	m	}	2
5	732	o		
1	819	m	}	2
5	826	p		
2	997	o	}	2
4	1000	m		
1	1030	m	r (sch)	1
4	1201	o	}	2
3	1221	p		
2	1245	m	r (sch)	1
2	1375	m	}	1
2	1378	o		
3	1386	p	}	1
2	1448	o		
1 b	1448	m	}	1
2 b	1453	p		
2	1603	m	}	1
3	1617	p		
1	2867	p	}	2
1	2870	m		
1	2880	o	}	2
4	2917	m		
3	2919	o	}	1
4	2919	p		
4	3043	m	}	1
3	3045	p		
4	3050	o		

Dispersion ist in Angriff genommen. Tab. 1 gibt einen Überblick über die Ergebnisse bei Xylol. Die Intensitäten und Molekülschwingungsfrequenzen, sowie die Zuordnung zu den Isomeren sind aus der Literatur entnommen. Das Gleiche gilt für die entsprechenden Rubriken in den späteren Tabellen. „Zahl der Beobachtungen“ bedeutet die Zahl der zur gleichen Molekülschwingung gehörenden Ramanlinien, welche hier zur Beobachtung gelangten. Stets zeigten die Ramanlinien, welche der gleichen Molekülschwingung zugeordnet werden, die gleiche Zirkularpolarisation.

2. Monochlorbenzol C_6H_5Cl . Hier störte ein starker kontinuierlicher Untergrund im Streuspektrum. Nur bei den Linien $\Delta\nu=1000$ und $\Delta\nu=3064$ konnte die Zirkularpolarisation beobachtet werden. Beide Linien waren richtig zirkular polarisiert.

3. Benzaldehyd C_6H_5COH . Die Aufnahmen waren bei dieser Substanz sehr gut. Tab. 2 gibt die Resultate wieder. Zwei Linien zeigen verkehrte Zirkularpolarisation.

Tabelle 2
Benzaldehyd C_6H_5COH

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.	Lineare Polarisation
3	438	r	1	
3	612	v	1	
1	642?	r	1	
3	824	r	2	
5	1000	r	2	st
0	1024	r	1	
3	1159	?	2	sch
4	1200	r	2	st
7	1594	v (sch)	1	sch
7	1696	r (sch)	1	st
3	3057	r	1	

Tabelle 3
Trichloräthan $Cl_3C=CHCl$

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.	Lineare Polarisation
5	172	v (sch)	1	u
5	274	v	2	u
5	380	r (sch)	2	pol.
3	452	v	1	
5	628	r	3	st
2	775	v?	1	
6	1585	u	1	pol.
4	3080	(r)	1	

4. Trichloräthan $\text{Cl}_3\text{C}=\text{CHCl}$. Der auch hier vorhandene Untergrund im Spektrum störte nicht so sehr, die Linien waren gut und verhältnismäßig zahlreich verkehrt zirkular polarisiert, wie aus Tab. 3 zu entnehmen ist.

5. Acetylentetrachlorid $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$. Auch diese Substanz zeigt recht gute zirkulare Polarisation. Leider ist bei ihr die lineare Polarisation nicht untersucht, so daß hier kein Vergleich möglich ist (Tab. 4).

Tabelle 4
Acetylentetrachlorid $\text{Cl}_2\text{CH}-\text{CHCl}_2$

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.
4	173	(v)	1
3	236	v	2
4	287	v	1
6	351	r	1
2	542	(v)	1
4	644	r	3
2	761	r	2
5 br.	797	v gut	2
6 br.	2086	r (m)	2

6. Ameisensäure HCOOH . Die Ramanlinien sind leider schwach auf starkem Untergrund, daher lassen sich keine sehr sicheren Angaben machen. Die Schwingung $\Delta\nu = 2951 \text{ cm}^{-1}$ ist unpolarisiert, $\Delta\nu = 1392$ richtig zirkular polarisiert oder unpolarisiert. Die breite Linie $\Delta\nu \approx 1694$ scheint doppelt zu sein, und zwar die Hauptlinie ($\Delta\nu \approx 1661$) richtig, der Trabant $\Delta\nu \approx 1774$ verkehrt zirkular polarisiert. Ferner sind zwei schwache Ramanlinien verkehrt zirkular polarisiert befunden, welche beide der Molekülschwingung $\Delta\nu = 675$ zugeordnet werden. Eventuell ist die Ramanlinie, welcher $\Delta\nu = 2951$ zugeordnet wurde, doppelt und nur deswegen unpolarisiert. Es fällt nämlich auch eine Linie mit $\Delta\nu = 1196$ darauf; es besteht die Möglichkeit, daß diese Schwingung richtig zirkular polarisiert und $\Delta\nu = 2951$ verkehrt zirkular polarisiert ist. Für diese Annahme spricht, daß die betreffende Ramanlinie breit ist, dagegen spricht, daß sie die stärkste Linie ist.

7. Essigsäure $\text{CH}_3\cdot\text{COOH}$. Der Untergrund ist ziemlich stark. Alle starken Linien sind richtig zirkular polarisiert und bei linear polarisierter Einstrahlung linear polarisiert. Tab. 5 gibt die Beobachtung an diesen Linien wieder. In Tab. 6 sind die betreffenden Molekülschwingungen nochmals zusammengestellt.

Tabelle 5
Essigsäure

Intensität	Frequenz	$\Delta \nu$	Zirkulare Polarisation
der Ramanlinie			
4	21 269	1669	r
4	21 484	1430	v
5	21 572	1366	r
10	21 767	2938	r
6	22 051	887	r
5	22 322	616	v oder u
5	23 820	885	r
2	24 088	617	v oder u
1	24 263	442	v
3	24 411	2940	r
5	24 448	2942	r
3	23 292	1433	v

Tabelle 6
Essigsäure $\text{H}_3\text{C}\cdot\text{CO}\cdot\text{OH}$

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.
3	440	v	1
4	614	v oder u	2
6	889	r	1
4	1368	r	1
4 br.	1432	v	2
4 br.	1669	r	1
10 br.	2964	r	3

8. Aceton $\text{CH}_3\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$. Dieses besitzt einen starken Untergrund. Nur wenige Ramanlinien konnten gemessen werden. Alle waren richtig zirkular polarisiert. Tab. 7 gibt die Beob-

Tabelle 7
Aceton

Intensität	Frequenz	$\Delta \nu$	Zirkulare Polarisation
der Ramanlinie			
6	20 016	2922	r
15	21 790	2915	r
10	22 154	783	r
4	23 922	783	r
1	24 284	3008	r
$1/4$	24 214	491	}
5	24 370	2923	
5	24 428	2925	
4	24 467	2921	r

achtungen wieder. Die Linie, welche der Molekülschwingung $\Delta\nu = 783$ zuzuordnen ist, wurde zweimal richtig zirkular polarisiert befunden, die Linien, welche der Molekülschwingung $\Delta\nu = 2922$ zuzuordnen sind, fünfmal richtig zirkular. Fraglich ist, ob eine ebenfalls richtig zirkulare Linie der Molekülschwingung $\Delta\nu = 3008$ oder 491 zuzuordnen ist.

9. Diäthyläther $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$. Dieser zeigt sehr gute Polarisation und gute Ramanlinien (Tab. 8).

Tabelle 8
Diäthyläther $\text{H}_5\text{C}_2\cdot\text{O}\cdot\text{C}_2\text{H}_5$

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.
5	436	u oder r	2
5	840	r	2
3	928	?	2
3	1037	r	1
3	1147	r	1
4 br.	1276	u oder v	2
	1346	r	1
4 br.	1454	u (v)	3
10 br.	2866	r	2
10	2932	r	5
8 br.	2980	v	3

10. Glycerin. Dieses besitzt ein sehr starkes Kontinuum, daher sind die Ergebnisse in Tab. 9 sehr unsicher. Die CH_2 -Bindungsfrequenz 1466 ist wie immer verkehrt zirkular polarisiert.

Tabelle 9
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{Glycerin } \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.
5	485	r	1
1	841	r	1
1	923	v	1
4	1080	u	1
3	1466	v	1

11. Anorganische Substanzen. Bei den einfachen anorganischen Verbindungen gibt es nur wenige Ramanlinien. Bei Schwefelkohlenstoff sind nur zwei beobachtet (Tab. 10).

Von den drei Ramanlinien des *Ammoniaks* gehören wahrscheinlich $\Delta\nu = 3300$ zum nicht assoziierten NH_3 , $\Delta\nu = 3380$ zum assoziierten NH_3 . Die Beobachtungen zeigt Tab. 11.

In *Salpetersäure* sind leider einige Ramanlinien sehr schwach, so daß nur die in Tab. 12 aufgeführten Beobachtungen gemacht werden konnten.

Die Beobachtungen der Ramanlinien von *Schwefelsäure* sind in Tab. 13 zusammengestellt. Die Linie $\Delta\nu = 1643$ ist wohl dem HSO_4 -Ion, die Linie $\Delta\nu = 911$ dem H_2SO_4 zuzuordnen.

Tabelle 10
Schwefelkohlenstoff CS_2

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.	Lineare Polarisation
10	655	r	6	pol.
2	798	r	2	pol.

Tabelle 11
Ammoniak NH_4OH

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.	Lineare Polarisation
2	3216	(r)	1	gut
4	3300	r	5	
0	3380	(v)	1	

Tabelle 12
Salpetersäure

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.	Lineare Polarisation
3	636	v ?	1	pol.
4	689	u ?	1	
4 br.	953	r	2	
8	1044	r (st)	3	
6 br.	1306	r (sch)	2	

Tabelle 13
Schwefelsäure H_2SO_4

J	$\Delta\nu$	Zirkulare Polarisation	Zahl der Beobachtung.	Lineare Polarisation
m	414	v	1	u oder sch. pol.
st	564	v	1	
st	911	r	1	
m	1043	r	2	
m	1170	r	2	

Diskussion

Die Tabellen 14, 15, 16 geben einen Überblick über das Gesamtergebnis der Untersuchungen. Ramanlinien verschiedener Substanzen, die sich in den Wellenlängen nur wenig unterscheiden und deren Polarisation übereinstimmt, sind durch Pfeile verbunden. Man darf wohl vermuten, daß diese Frequenzen immer der gleichen Molekülschwingung angehören.

K. W. F. Kohlrausch und Mitarbeiter haben in mehreren Abhandlungen¹⁾ versucht, besonders charakteristische Gruppen von Linien ganz bestimmten Molekülschwingungen zuzuordnen. Kettering, Shutts und Andrews²⁾ haben die Ramanfrequenzen verschiedener Substanzen mit den Schwingungsfrequenzen mechanischer Molekülmodelle verglichen. Diese Systematik konnte mit dem vorliegenden Material ergänzt werden.

Spalte 1. Diese kleinste Frequenz kommt wohl einer äußeren Schwingung zu, und zwar einer Schwingung eines C-Cl- oder ClH-Komplexes gegen einen entsprechenden Komplex.

Spalte 2 und 4. Es ist sehr fraglich, ob diese Frequenzen überhaupt etwas miteinander zu tun haben, obgleich sie sich so wenig unterscheiden.

Spalte 3 und 5. Diese Frequenzen kommen vielleicht einer Schwingung des ClH-Komplexes gegen den Rest zu.

Spalte 8. Diese Frequenz dürfte als eine äußere Schwingung des Benzolringes gegen den Substituenten aufzufassen sein.

Spalte 11. Hier dürfte es sich um zwei verschiedene Schwingungen der gleichen Frequenzlage handeln, und zwar um eine äußere Schwingung des Benzolringes bei Xylol und Benzaldehyd und um eine C-Cl-Schwingung bei Chloroform, Trichloräthan und Acetylentetrachlorid.

Spalte 13 und 14. Dies sind ebenfalls C-Cl-Schwingungen. Merkwürdig ist, daß bei Acetylentetrachlorid die Frequenz $\Delta\nu = 761$ richtig zirkular polarisiert ist, während die entsprechenden Frequenzen bei Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform verkehrt zirkular polarisiert sind.

Spalte 15. Hier steht nach Kohlrausch eine O-H-Schwingung.

Spalte 16 und 17. Die Schwingungen beider Spalten dürften identisch sein; sicher sind C- und H-Atome daran beteiligt.

1) K. W. F. Kohlrausch u. Mitarbeiter, Wiener Ber. **138**. S. 41, 335, 419, 607, 635, 799. 1929; **139**. S. 77, 107, 165, 459, 629, 667, 717. 1930; **140**. S. 293, 353, 647. 1931.

2) C. F. Kettering, L. W. Shutts u. D. H. Andrews, Phys. Rev. **36**. S. 539. 1930.

			1	2	3	4	5	6
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4			217 v ↓ 263 v		313 v ↓ 366 r	459 r
2	Chloroform	CCl_3H						
3	Methylalkohol	CH_3OH						
4	Äthylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$						
5	Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$						
6	Ameisensäure	$\text{H} \cdot \text{COOH}$						
7	Essigsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$						
8	Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$						
9	Äthyläther	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$						436 uod. r
10	Glyzerin	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ $\text{CH} \cdot \text{OH}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$						485 r
11	Benzol	C_6H_6						
12	Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$		218 v ↓ 214 v				
13	Xylol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ortho meta para				303 309 v		
14	Monochlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$						
15	Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$						
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4			217 v ↓ 263 v ↓ 274 v ↓ 287 v		313 v ↓ 366 r ↓ 380 r(sch) ↓ 351 r	459 r
2	Chloroform	CCl_3H						
16	Trichloräthan	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$	172 v(sch) ↓ 173 (v)	237 v				
17	Acetylentetrachlorid	$\text{Cl}_3\text{HC}-\text{CHCl}_2$						

Tabelle 14

5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
									Cl-C			
313 v 366 r	459 r					668 r		762 v 768 v	792 v			
	450 (v) v 440 v				614 v (u) v 605 v 621 v		675 v			1032 r (sch) v 884 r 767 r		830 r v 889 r
	436 u od. r											784 r v 840 (r)? 841 r
	485 r											786 r v 819 826
		519 v 532 r 438 r		540 u	612 v	642 r 642? r	732 728 r					
313 v 366 r 390 (sch) 351 r	459 r					668 r 628 r 644 r		762 v 768 v 761 r	792 v 775 v? 797 v			r v 824 r
		452 v		542 v?								

			18	19	20	21	22	23
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4						
2	Chloroform	CCl_3H						
3	Methylalkohol	CH_3OH				1032 r (sch)		
4	Äthylalkohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$				↓ 1047 r		
5	Amylalkohol	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$						1168 r
6	Ameisensäure	$\text{H} \cdot \text{COOH}$						
7	Essigsäure	$\text{CH}_3 \cdot \text{COOH}$						
8	Aceton	$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_3$				↓		
9	Äthyläther	$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$		928 u, v		1037 r		1147 r
10	Glyzerin	$\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ $\text{CH} \cdot \text{OH}$ $\text{CH}_2 \cdot \text{OH}$		↓ 923 v				1086 u
11	Benzol	C_6H_6	849 v		991 r			
12	Toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$			1002 r	1028 r		
13	Xylol	ortho $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ meta para			997 1000 r	1030 r (sch)		
14	Monochlorbenzol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$			1000 r			
15	Benzaldehyd	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COH}$			1000 r	1024 r		
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl_4						
2	Chloroform	CCl_3H						
16	Trichloräthan	$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$						
17	Acetylentetrachlorid	$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{CHCl}_2$						

Tabelle 15

[illegible]

			34	35	36	37	38	39
					C=O			CH ₂ aliphat
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄						
2	Chloroform	CCl ₃ H						
3	Methylalkohol	CH ₃ OH						2832 r ↓ 2872 ↓ r
4	Äthylalkohol	C ₂ H ₅ OH						2880 ↓ r
5	Amylalkohol	C ₅ H ₁₁ OH						
6	Ameisensäure	H·COOH			1660 r ↓ 1669 r	1770 v		
7	Essigsäure	CH ₃ ·COOH						
8	Aceton	CH ₃ ·O·CH ₃						
9	Äthyläther	C ₂ H ₅ ·O·C ₂ H ₅						2866 r
10	Glycerin	CH ₂ ·OH CH·OH CH ₂ ·OH						
11	Benzol	C ₆ H ₆	1584 v?	1605 v ↓ 1603 v				2880 ↓ 2870 ↓ 2867 r
12	Toluol	C ₆ H ₅ CH ₃		1603 v ↓ 1603 1617 v				
13	Xylol	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ ortho meta para						
14	Monochlorbenzol	C ₆ H ₅ Cl					2590 r	
15	Benzaldehyd	C ₆ H ₅ COH	1594 (v)		1696 (r)			
1	Tetrachlorkohlenstoff	CCl ₄						
2	Chloroform	CCl ₃ H						
16	Trichloräthan	Cl ₂ C=CHCl						
17	Acetylentetrachlorid	Cl ₂ HC—CHCl ₂						

Spalte 20 auf 21. Auch dies ist eine C-H-Schwingung. Nach Placzek¹⁾ entspricht die Frequenz $\Delta\nu = 992$ von Benzol einer symmetrischen Kontraktion des Benzolringes.

Spalte 25 auf 26. Dies ist eine aromatische C-H-Schwingung, welche bemerkenswerterweise in Benzol nicht vorkommt.

Spalte 32. Diese Schwingung, eine aliphatische innere $\text{C}-\text{H}_2$ -Schwingung, vielleicht $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$, ist entartet. Merkwürdig ist,

daß diese Schwingung bei Xylol anscheinend in eine verkehrt zirkulare und eine richtig zirkulare Frequenz aufspaltet.

Spalte 34 und 35 enthalten Ramanfrequenzen, die vielleicht der gleichen Molekülschwingung angehören. Bei Benzol ist diese Frequenz aufgespalten.

Spalte 33 ist einer C=C-Schwingung,

Spalte 36 einer C=O-Schwingung,

Spalte 39 und 40 je einer aliphatischen C-H-Schwingung

der Form $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$ zuzuordnen; nur die Frequenz 2951 von Ameisensäure fällt heraus.

Spalte 41 enthält eine aliphatische innere, verkehrt zirkular polarisierte Schwingung der Form $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ -\text{C}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$.

Spalte 44 eine aromatische innere CH-Schwingung, an der eine C-Doppelbindung beteiligt ist.

Spalte 45 eine aliphatische innere CH-Schwingung, an der eine C-Doppelbindung beteiligt ist.

Eine eingehende Diskussion der Form dieser Molekülschwingungen ist geplant, so bald einige noch fehlende Lücken in den experimentellen Daten ergänzt sind.

Hrn. Geh. Wien danke ich herzlich für Überlassung der Hilfsmittel des Instituts, Hrn. Prof. Straubel für einen großen Nicol.

Jena, Physikalisches Institut, August 1932.

1) Placzek, a. a. O., vgl. auch J. Weiler, Ztschr. f. Phys. 68. S. 782. 1931.

(Eingegangen 26. August 1932)